IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Takamiya, Shuichi

Group Art Unit:

Application No.:

Examiner:

Filing Date:

March 25, 2004

Confirmation No.:

Title: Method for Making Lithographic Printing Plate

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s).: 2003-090636

Filed: March 28, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404 Alexandria, Virginia 22313-1404 (703) 836-6620

Date: March 25, 2004

Platon M. Mandros

Registration No. 22,124



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 3月28日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-090636

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[JP2003-090636]

出 願 人

富士写真フイルム株式会社

2003年 9月18日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

Y1J0984

【提出日】

平成15年 3月28日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G03F 7/30

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイル

ム株式会社内

【氏名】

高宮 周一

【特許出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】

100059959

【弁理士】

【氏名又は名称】

中村 稔

【選任した代理人】

【識別番号】

100067013

【弁理士】

【氏名又は名称】

大塚 文昭

【選任した代理人】

【識別番号】

100082005

【弁理士】

【氏名又は名称】

熊倉 禎男

【選任した代理人】

【識別番号】

100065189

【弁理士】

【氏名又は名称】 宍戸

【選任した代理人】

【識別番号】

100074228

【弁理士】

【氏名又は名称】 今城 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】

100084009

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 信夫

【選任した代理人】

【識別番号】

100082821

【弁理士】

【氏名又は名称】 村社 厚夫

【選任した代理人】

【識別番号】

100086771

【弁理士】

【氏名又は名称】 西島 孝喜

【選任した代理人】

【識別番号】 100084663

【弁理士】

【氏名又は名称】 箱田 篤

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

008604

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、モノマー中にキシレノールを含むノボラック樹 脂と、赤外線吸収染料とを含有する画像記録層を設けた感熱性ポジ型平版印刷版 を赤外線露光後、アニオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれ る少なくとも1種を含有するアルカリ現像処理液で現像することを特徴とする、 平版印刷版の製版方法。

【請求項2】 該アニオン界面活性剤が芳香族型アニオン界面活性剤であり 、該両性界面活性剤がアミノ酸型両性界面活性剤である請求項1記載の平版印刷 版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷マスターとして使用できるポジ型平版印刷版原版から の製版方法に関するものであり、特にコンピュータ等のディジタル信号から直接 製版できるいわゆるダイレクト製版用のポジ型平版印刷版原版を用いた平版印刷 版の製版方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持 つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できる様になっ ている。コンピュータ等のディジタルデータから直接製版する際の露光光源とし て、これらのレーザは非常に有用である。

[0003]

従来公知のダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料にお いては、アルカリ水溶液可溶性樹脂として、ノボラック樹脂が用いられている。 例えば、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性 樹脂に、光を吸収して熱を発生する物質と、種々のオニウム塩、キノンジアジド

化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加したポジ型感光性画像形成材料が提示されていて(例えば、特許文献 1 参照。)、この材料では、該ポジ型感光性化合物が、画像部ではアルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像が形成される。また、光を吸収して熱を発生する物質と、熱によりアルカリ水溶液可溶性が変化する樹脂とからなるポジ型感光性画像形成材料が提案されていて(例えば、特許文献 2 及び 3 参照。)、この材料では、画像部ではアルカリ水溶液溶解性が低く、非画像部では熱によりアルカリ水溶液可溶性が高くなり、現像により除去され得るようになって、画像が形成される。

[0004]

従来の平版印刷用原版において、ノボラック樹脂は、溶解阻止剤と強く相互作用するため、露光部と非露光部とで現像液に対する溶解性の差が大きくなること、インキ受容性に優れること等の理由から、特に好ましく用いられている。そして、赤外線レーザ用ポジ型感光性画像形成材料についても、同様の理由からノボラック樹脂を用いることが好ましい。さらに、ノボラック樹脂を含む画像形成材料から製版するあたって数々の技術が検討され、例えばアルカリ現像液中にヒドロトロピー剤としてアニオン界面活性剤、両性界面活性剤を含ませることが提案され(例えば、特許文献 4 参照。)、また、アルカリ現像液中に特定の両性界面活性剤を含ませることが提案されている(特許文献 5 参照。)。

[0005]

ところが、ノボラック樹脂を用いたポジ型感光性画像形成材料を溶融状態として適当な支持体上に塗布し、乾燥・固化し、感光層を形成することにより、平版印刷用原版を作製する場合、平版印刷用原版作製後の経時により、感度が低下するという経時安定性の問題があった。

そこで、感度と経時安定性が両立し、しかも製造適性に優れる画像形成材料が検討されており、その観点から、ノボラック樹脂を構成するモノマーとしてキシレノールを使用する感光性画像形成材料が提案されている(例えば、特許文献 6 参照。)。

[0006]

キシレノールをモノマー成分として含んだノボラック樹脂は、従来のノボラック樹脂と比較して、アルカリ水溶液に対する溶解性が低い。このような画像形成材料の非画像部は現像液中に溶出した後、不溶物を形成する傾向があり、現像処理を続けていくうちに、これらの不溶物が蓄積、凝集し現像カスとなり、現像処理を不安定にする要因となる。具体的には、これらの現像カスがプレート上に付着して画像に支障をきたしたり、現像処理浴中で沈殿・析出し、処理浴のメンテナンスに負担を生じるといった不都合を起こす。このような状況下、非画像部上に現像カス付着物があるまま、バーニング処理を施すと、残膜が炭化して印刷時の汚れとなる不都合もある。

よって、画像記録層成分に起因する不溶物による不都合を回避し、形成した画像部に欠陥を与えることなく、高鮮鋭で鮮明な画像を形成すること、特に、ドット部や細線などを含む精細な画像において、その高鮮鋭化、再現性の向上が要求されている。

[0007]

【特許文献1】

特開平7-285275号公報

【特許文献2】

国際公開第97/39894号パンフレット

【特許文献3】

欧州特許出願公開第0823327号明細書

【特許文献4】

欧州特許出願公開第908785号明細書

【特許文献5】

特開2002-72501号公報

【特許文献6】

特開2001-350261号公報

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、キシレノールをモノマー成分として組み込んだノボラック樹脂を含む画像記録材料からの製版にあたり、画像記録層成分に起因する現像カスの発生を抑え、安定した現像処理を可能にし、且つ高鮮鋭で鮮明な画像を形成し得る、製版方法を提供することである。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、キシレノールを モノマー成分として組み込んだノボラック樹脂を使用した画像記録材料を現像す るときに、特定のアルカリ現像処理液を用いることにより、現像カスの発生を抑 え、また、良好な画像形成ができることを見出し、本発明を完成するに至った。

従って本発明の製版方法は、支持体上に、モノマー中にキシレノールを含むノボラック樹脂と、赤外線吸収染料とを含有する画像記録層を設けた感熱性ポジ型 平版印刷版を赤外線露光後、アニオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するアルカリ現像処理液で現像することを特徴とする。

本発明の好ましい実施態様として、現像液中の該アニオン界面活性剤が芳香族型アニオン界面活性剤から選択され、また、該両性界面活性剤がアミノ酸型両性界面活性剤から選択される。

[0010]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず本発明に用いる、感熱性ポジ型平版印刷版について説明する。

本発明に用いる感熱性ポジ型平版印刷版(平版印刷版原版ともいう。)は、支持体上に、モノマー中にキシレノールを含むノボラック樹脂と、赤外線吸収染料とを含有する画像記録層(感熱層ともいう。)を設けたものである。

[キシレノールモノマーを含むノボラック樹脂]

本発明に用いる平版印刷版原版は、画像記録層の形成にモノマーとしてキシレ ノールを含有するノボラック樹脂(以下、適宜、キシレノール含有ノボラック樹 脂と称する。)を含有する。該ノボラック樹脂は、フェノールとホルムアルデヒ ドとを酸性触媒の存在下、常圧で合成する通常の反応経路で合成することができるが、出発物質であるモノマーとしてフェノール、クレゾールに加え、或いは、フェノール、クレゾールに代えてキシレノールを用いることを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

ノボラック樹脂中のキシレノールは、6つの異性体のうちのいずれの構造のものであってもよいが、安定性向上の観点からは融点が比較的高い3,5ーキシレノール、2,3ーキシレノール、2,5ーキシレノール、3,4ーキシレノールが好ましい。また、キシレノール含有ノボラック樹脂は、耐刷性向上効果を充分にし且つ現像性を良好にする観点から、重量平均分子量が500~10000であることが好ましい。

[0012]

キシレノールモノマーの含有量には特に制限はなく、わずかでも含まれていれば経時安定性向上効果が認められ、キシレノールの含有量が増すに従って経時安定性の向上効果も改良する。平版印刷版原版の画像記録層を構成するアルカリ可溶性樹脂中のキシレノール含有ノボラック樹脂の割合をY質量%、該ノボラック樹脂中のキシレノールモノマーの含有量をX質量%としたとき、 $X \times Y$ は500以上($X \times Y \ge 500$)であることが好ましい。即ち、アルカリ可溶性樹脂の全てがこのキシレノール含有ノボラック樹脂である場合(Y = 100質量%)、キシレノールは該ノボラック樹脂中に5質量%以上含有されることが効果の観点から好ましい。なお、キシレノール含有量が増加するに従い、現像性が低下する傾向も認められるものの、この場合には、現像剤の活性を調整することで、良好な画像形成を行うことができ、また、現像性が低下するにつれて耐刷性が向上する傾向もあるため、キシレノールの含有量は目的とする平版印刷版原版の特性に併せて適宜選択すればよい。

[0013]

上記キシレノール含有ノボラック樹脂は、平版印刷版原版の画像記録層を構成する全固形分中好ましくは10~99質量%、好ましくは15~95質量%、特に好ましくは20~90質量%の添加量で用いられる。画像記録層の耐久性及び感度の両面で上記の範囲が適当である。なお、後述の[キシレノール含有ノボラ

ック樹脂以外のアルカリ可溶性樹脂]を上記キシレノール含有ノボラック樹脂と 混合したものをバインダーとして、画像記録層を得る場合、バインダー全体とし て、画像記録層の全固形分中の含有量が、前記範囲であることが望ましい。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

[キシレノール含有ノボラック樹脂以外のアルカリ可溶性樹脂]

上記特定のノボラック樹脂がバインダーとして必須であるが、その効果を損なわない範囲において、その他のアルカリ可溶性樹脂と混合して用いることもできる。上記ノボラック樹脂と混合して用いることができる他のアルカリ可溶性樹脂(以下、単に「他のアルカリ可溶性樹脂」という)としては、公知汎用の(キシレノールモノマーを含まない)ノボラック樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-3471号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を有するアクリル樹脂、特開平2-866号公報に記載のスルホンアミド基を有するアクリル樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物が挙げられる。

[0015]

併用可能な重量平均分子量が12,000以下程度の汎用ノボラック樹脂としては、従来公知のノボラック樹脂が挙げられ、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、mークレゾールホルムアルデヒド樹脂、pークレゾールホルムアルデヒド樹脂、oークレゾールホルムアルデヒド樹脂、mー/pー混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(mー、pー、oーまたはmー/pー、mー/oー、oー/pー混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂など、クレゾールホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

[0016]

ウレタン系の樹脂としては、特開昭63-124047号公報、同63-26 1350号公報、同63-287942号公報、同63-287943号公報、同63-287944号公報、同63-287946号公報、同63-2879 47号公報、同63-287948号公報、同63-287949号公報、特開平1-134354号公報、同1-255854号公報に記載されているものが好ましく用いられる。

[0017]

キシレノール含有ノボラック樹脂以外のアルカリ可溶性樹脂として、特に好ましくは、(a-1)フェノール性水酸基、(a-2)スルホンアミド基、(a-3)活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物が挙げられ、例えば以下のものが例示される。

[0018]

(a-1) フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-,p-,又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

[0019]

レート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。更に、米国特許4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの共重合体を併用してもよい。

[0020]

(a-2) スルホンアミド基を有する高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO₂-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

[0021]

(a-3)活性イミド基を有する高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

このような化合物としては、具体的には、N-(p-h)ルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-h)ルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

[0022]

さらに、他のアルカリ可溶性樹脂としては、前記フェノール性水酸基を有する 重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基 を有する重合性モノマーのうち2種類以上を重合させた高分子化合物、或いはこ れら2種類以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる 高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸機を有する重合性モ ノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を 有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重合比(質量 比)は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から1 0:90の範囲にあることが特に好ましい。

[0023]

他のアルカリ可溶性樹脂が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、 スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モ ノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、充分なアルカリ可 溶性を付与し現像ラチチュードの向上効果が十分達成されるように、アルカリ可 溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上 含むものがより好ましい。

[0024]

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する 重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノ マー成分としては、例えば、下記(1)~(12)に挙げるモノマーを用いるこ とができるがこれらに限定されるものではない。

- (1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。
- (2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。
- (3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタ

クリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ー2ークロロエチル、グリシジルメタクリレート、Nージメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

- (4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-エチルN-フェニルアクリルアミド、N-エチルN-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。
- (5) エチルビニルエーテル、2 クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエ チルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチ ルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

[0025]

- (6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。
- (7) スチレン、αーメチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン 等のスチレン類。
- (8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェ ニルビニルケトン等のビニルケトン類。
- (9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。
- (10)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン 、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。
- (11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N- (p-クロロベンゾイル) メタクリルアミド等の不飽和イミド。
- (12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

[0026]

他のアルカリ可溶性樹脂が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体あるいは共重合体の場合、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000~30000で、数平均分子量が800~250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。

[0027]

また、他のアルカリ可溶性樹脂として、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(以下(B1)成分ということもある。)を含ませてもよい。

(B1) 成分の高分子化合物としては、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物であれば何れでもよいが、下記で定義される高分子化合物(b1 -1)、(b1-2)が好ましい。

(b1-1) 下記一般式(i)で表される重合性モノマー単位を有するアルカリ 可溶性高分子化合物(以下、高分子化合物(b1-1)ともいう)

(式中、Xmは単結合又は2価の連結基を、Yは水素又はカルボキシル基を、Zは水素、アルキル基又はカルボキシル基を表す。)

一般式(i)で表される重合性モノマー単位を構成するモノマーとして、カルボキシル基と、重合可能な不飽和基を分子内にそれぞれ1以上有する重合性モノマーがある。

そのような重合性モノマーの具体例として、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等の α 、 β - 不飽和カルボン酸類を挙げることができる。

[0028]

上記カルボキシル基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマーとしては

- 、例えば下記(1)~(11)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- (1) 2 ヒドロキエチルアクリレート又は2 ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類。
- (2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。
- (3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸へキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ー2ークロロエチル、グリシジルメタクリレート、Nージメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

[0029]

- (4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド又はメタクリルアミド。
- (5)エチルビニルエーテル、2 クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。
- (6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。
- (7)スチレン、 α メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

[0030]

- (8)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケドン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。
- (9)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフ

ィン類。

- (10) Nービニルピロリドン、Nービニルカルバゾール、4 ービニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。
- (11)マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N- (p-クロロベンゾイル) メタクリルアミド等の不飽和イミド。

[0031]

また、下記一般式(ii)のモノマーも好ましく用いられる。

式中、XはO、S、Zは $N-R^{12}$ を表す。 $R^{10}\sim R^{12}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。m、n、oは、各々独立に、2から5の整数を表し、 C_mH_{2m} 、 C_nH_{2n} 、 C_oH_{2o} は、各々、直鎖でも分岐構造でもよい。p、q、rは各々独立に、0から3, 000の整数を表し、 $p+q+r \ge 2$ である。

[0032]

 $R^{10} \sim R^{12}$ におけるアルキル基としては、炭素原子数 $1 \sim 12$ のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。p、q、r は好ましくは0から500の整数を表し、更に好ましくは0から100の整数を表す。

上記一般式(ii)で表される繰り返し単位に相当するモノマーの例を以下に挙げるが、この限りではない。

【0033】 【化1】

$$CH_3$$
 CH_3 $CH_2 = C$ CH_3 $CH_2 = C$ $CH_3 = CH_3$ $CH_2 = CH_3$ $CH_2 = CH_4$ $CH_2 = CH_5$ $CH_2 = CH_5$ $CH_2 = CH_5$ $CH_2 = CH_5$ $CH_3 = CH_5$ $CH_2 = CH_5$ $CH_3 = CH_5$ $CH_4 = CH_5$ $CH_5 = CH_5$

$$CH_{2} = C$$

$$O = C - O - \left(CH_{2}CH_{2}O \right)_{4} - \left(C_{3}H_{6}O \right)_{8} - \left(CH_{2}CH_{2}O \right)_{4} + H$$
(7)

$$CH_{2} = C$$

$$O = C - O - \left(C_{3}H_{6}O\right)_{2} - \left(CH_{2}CH_{2}O\right)_{10} - \left(C_{3}H_{6}O\right)_{3} + C$$
(8)

【0034】 【化2】

$$CH_3$$
|
 $CH_2 = C$
|
 $O = C - O - CH_2CH_2O - H$
(9)

$$CH_{3}$$
 $CH_{2} = C$
 $O = C - O - (CH_{2}CH_{2}O) + (10)$

(アルキレンオキサイドの平均分子会:500)

$$CH_{2} = C$$

$$O = C - O - (CH_{2}CH_{2}O) + H$$
(11)

(アルキレンオキサイドの平均分子量:2000)

$$CH_2 = CH$$

$$0 = C - O - \left(CH_2CH_2O \right)_8 H$$
(12)

$$CH_2 = CH$$

$$O = C - O - (C_3H_6O)_m + H$$
(13)

(アルキレンオキサイドの平均分子量: 1500)

$$CH_3$$

$$CH_z = C$$

$$O = C - S - \{CH_2CH_2O\}_4 - H$$
(14)

[0035]

上記一般式(ii)で表される繰り返し単位は、市販のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)材料、例えば商品名プルロニック(Pluronic(旭電化工業(株)製)、アデカポリエーテル(旭電化工業(株)製)、カルボワックス(Carbowax(グリコ・プロダクス))、トリトン(Toriton(ローム・アンド・ハース(Rohm an

d Haas製)、およびP.E.G(第一工業製薬(株)製)として販売されているものを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリド又は無水アクリル酸等と反応させることによって製造できる。

別に、公知の方法で製造したポリ(オキシアルキレン)ジアクリレート等を用いることもできる。

[0036]

市販品のモノマーとしては、日本油脂株式会社製の水酸基末端ポリアルキレン グリコールモノ(メタ)アクリレートとしてブレンマーPE-90、ブレンマーPE-20 0、ブレンマーPE-350、ブレンマーAE-90、ブレンマーAE-200、ブレンマーAE-400 、ブレンマーPP-1000、ブレンマーPP-500、ブレンマーPP-800、ブレンマーAP-15 0、ブレンマーAP-400、ブレンマーAP-550、ブレンマーAP-800、ブレンマー50PEP -300、ブレンマー70PEP-350B、ブレンマーAEPシリーズ、ブレンマー55PET-400 、ブレンマー30PET-800、ブレンマー55PET-800、ブレンマーAETシリーズ、ブレ ンマー30PPT-800、ブレンマー50PPT-800、ブレンマー70PPT-800、ブレンマーAPT シリーズ、ブレンマー10PPB-500B、ブレンマー10APB-500Bなどが挙げられる。同 様に日本油脂株式会社製のアルキル末端ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートとしてブレンマーPME-100、ブレンマーPME-200、ブレンマーPME-40 0、ブレンマーPME-1000、ブレンマーPME-4000、ブレンマーAME-400、ブレンマー 50POEP-800B、ブレンマー50AOEP-800B、ブレンマーPLE-200、ブレンマーALE-200 、ブレンマーALE-800、ブレンマーPSE-400、ブレンマーPSE-1300、ブレンマーAS EPシリーズ、ブレンマーPKEPシリーズ、ブレンマーAKEPシリーズ、ブレンマーAN E-300、ブレンマーANE-1300、ブレンマーPNEPシリーズ、ブレンマーPNPEシリー ズ、ブレンマー43ANEP-500、ブレンマー70ANEP-550など、また共栄社化学株式会 社製ライトエステルMC、ライトエステル130MA、ライトエステル041MA、ライトア クリレートBO-A、ライトアクリレートEC-A、ライトアクリレートMTG-A、ライト アクリレート130A、ライトアクリレートDPM-A、ライトアクリレートP-200A、ラ イトアクリレートNP-4EA、ライトアクリレートNP-8EAなどが挙げられる。

[0037]

高分子化合物(b1-1)におけるカルボキシル基と、重合可能な不飽和基と

を分子内にそれぞれ1以上有する重合性モノマー成分を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られているグラフト共重合、ブロック共重合、 ランダム共重合法などを用いることができる。

[0038]

(b1-2)カルボキシル基を有する下記一般式(iii)、(iv)または(v)で表されるジオール化合物と下記一般式(viii)で表されるジイソシアネート化合物との反応生成物を基本骨格とするカルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(以下、高分子化合物(b1-2)ともいう。)

[0039]

$$R^{13}$$
 HO $-R^{14}-C$ $R^{15}-OH$ (iii)

R¹³は水素原子、置換基(例えばアルキル、アリール、アルコキシ、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよいアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素原子数1~8個のアルキル基もしくは炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数6~15個のアリール基を示す。

 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ同一でも相異していてもよい、単結合、置換基(

例えばアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ及びハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。好ましくは炭素原子数1~20のアルキレン基、炭素原子数6~15のアリーレン基、更に好ましくは炭素原子数1~8個のアルキレン基を示す。

また、必要に応じ、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。なお、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} のうちの2又は3個で環を構成してもよい。

Arは置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を示し、好ましくは炭素原子数6~15個の芳香族基を示す。

[0040]

 $OCN-R^{18}-NCO$ (viii)

式中、R¹⁸は置換基(例えばアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。必要に応じ、R¹⁸中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基、炭素ー炭素不飽和結合を有していてもよい。

[0041]

一般式(iii)、(iv) 又は(v) で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

[0042]

該(b1-2)のカルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、下記一般式(vi)又は(vii)で表されるジオールを組み合わせた反応生成物であ

ると好ましい。

$$HO + CH_2CH-O + R^{17}$$
 (vi)

式中、 R^{17} はそれぞれ水素原子又は炭素原子数 $1\sim8$ のアルキル基を示し、nは2以上の整数を示す。 R^{17} における炭素原子数 $1\sim8$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基などが挙げられる。

以下に、上記一般式(vi)又は(vii)で表されるジオールの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0043]

(vi) の具体例

 $HO-(-CH_2CH_2O-)_3-H$

 $HO-(-CH_2CH_2O-)_4-H$

 $HO-(-CH_2CH_2O-)_5-H$

 $HO-(-CH_2CH_2O-)_6-H$

HO-(-CH₂CH₂O-)₇-H

 $HO-(-CH_2CH_2O-)_8-H$

 ${
m HO-(-CH_2CH_2O-)_{10}-H}$

 $HO-(-CH_2CH_2O-)_{12}-H$

ポリエチレングリコール (平均分子量1000)

ポリエチレングリコール (平均分子量2000)

ポリエチレングリコール (平均分子量4000)

 $\text{HO-}(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)0-)_3-\text{H}$

 $HO-(-CH_2CH(CH_3)O-)_4-H$

 $HO-(-CH_2CH(CH_3)O-)_{6}-H$

ポリプロピレングリコール (平均分子量1000) ポリプロピレングリコール (平均分子量2000) ポリプロピレングリコール (平均分子量4000)

[0044]

(vii) の具体例

 $HO-(-CH_2CH_2CH_2O-)_3-H$

 $HO-(-CH_2CH_2CH_2O-)_4-H$

 $HO-(-CH_2CH_2CH_2O-)_8-H$

 $HO-(-CH_2CH_2CH(CH_3)O-)_{12}-H$

[0045]

一般式(viii)で示されるジイソシアネート化合物として、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの二量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4, 4, -ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3, -ジメチルビフェニルー4, 4, -ジイソシアネートなどの如き芳香族ジイソシアネート化合物;ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートなどの如き脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、4, 4, -メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサンー 2, 4 (又は 2, 6) -ジイソシアネート、1, 3- (イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの如き脂肪族ジイソシアネート化合物;1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体などの如きジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0046]

高分子化合物(b 1-2)の合成に使用するジイソシアネート及びジオール化合物のモル比は好ましくは 0. $8:1\sim1$. $2\sim1$ であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類等で処理することによ

り、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

[0047]

- (B1) 成分として、上記の高分子化合物 (b1-1) 及び (b1-2) から1種単独を使用してもよいし、また2種以上を併用してもよい。
- (B1) 成分中に含有されるカルボキシル基を有する繰り返し単位の含有量は、該(B1) 成分の各単量体の総量に基づいて2モル%以上であり、好ましくは2~70モル%であり、より好ましくは5~60モル%の範囲である。
- (B1) 成分の好ましい重量平均分子量は、3000~300,000が好ましく、6,000~100,000がより好ましい。

$[0\ 0\ 4\ 8]$

上記に説明してキシレノール含有ノボラック樹脂以外のアルカリ可溶性樹脂は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせてもよく、キシレノール含有ノボラック樹脂に対し質量で、0.05/1~1/0.1の割合で用いることが好ましく、より好ましくは0.1/1~1/0.2である。

[0049]

[赤外線吸収染料]

本発明において、画像記録層に用いられる赤外線吸収染料は、赤外線を吸収し 熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料として知られる種々 の染料を用いることができる。

赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザーでの利用に適する点で特に好ましい。

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に

記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-59240号、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

[0050]

また、染料として米国特許 5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許 3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭 57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59-216146号公報記載のシアニン染料、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5-13514号、同5-19702号広報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolightIII-178、EpolightIII-130、EpolightIII-15等が特に好ましく用いられる。

画像記録層に用いられる赤外線吸収染料で特に好ましいものとして米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている赤外線吸収染料を挙げることができる。該色素はアルカリ化溶性樹脂と非常に強い相互作用を示し、画像記録層の未露光部耐アルカル現像性において優れる。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

画像記録層の赤外線吸収染料の添加量は、感度及び画像記録層の耐久性の観点から、画像記録層の全固形分に対して $0.01\sim50$ 質量%が適当であり、好ましくは $0.1\sim50$ 質量%、特に好ましくは $0.1\sim30$ 質量%の割合で添加することができる。

以下に赤外線吸収染料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052]

【化3】

[0053]

[添加剤]

画像記録層を形成するにあたっては、上記の成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。 -溶解性阻害化合物-

平版印刷版原版には、そのインヒビション(溶解性阻害)を高める目的で、該 画像記録層に、種々のインヒビターを含有させることができる。

該インヒビターとしては特に限定されないが、4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が挙げられる。

[0054]

4級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリールアンモニウム塩、ジアルキルジアリールアンモニウム塩、アルキルトリアリールアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩、環状アンモニウム塩、二環状アンモニウム塩が挙げられる。

具体的には、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラペンチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、テトラフェニルアンモニウムブロミド、テトラナフチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラステアリルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリエチルアンモニウムブロミド、フェニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ジベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、ドリステアリルメチルアンモニウムブロミド、バンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ヒドロキシフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ヒドロキシフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、トリステアリルジーのエニルトリメチルアンモニウムブロミド、トリステアリルメチルアンモニウムブロミド、トリスチルピリジニウムブロミド等が挙げられる。特に特願2001-226297号、特願2001-370059号、特願2001-398047号明細書記載の4級アンモニウム塩が好ましい。

[0055]

4級アンモニウム塩の添加量は、充分な溶解性阻害効果を発揮し、且つバインダーの製膜性に悪い影響を与えない点から、画像記録層の全固形分量に対して固形分で $0.1\sim50$ 質量%であることが好ましく、さらには、 $1\sim30$ 質量%であることがより好ましい。

[0056]

ポリエチレングリコール系化合物としては、特に限定されないが、下記構造の ものが挙げられる。

[0057]

 $R^{1} - \{-O - (R^{3} - O -) m - R^{2}\}$ n

 $(R^1$ は多価アルコール残基又は多価フェノール残基、 R^2 は水素原子、炭素原子数 $1\sim25$ の置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキロイル基、アリール基又はアリーロイル基、 R^3 は置換基を有しても良いアルキレン残基を示す。mは平均で10以上、nは1以上4以下の整数である。)

[0058]

上記構造のポリエチレングリコール系化合物の例としては、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリアロピレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールグリセリンエステル、ポリプロピレングリコールグリセリンエステル類、ポリエチレンソルビトールエステル類、ポリプロピレングリコールソルビトールエステルカに

「おりプロピレングリコールソルビトールエステル類、ポリエチレングリコール胎肪酸エステル類、ポリプロピレングリコール胎肪酸エステル類、ポリエチレングリコール胎肪酸エステル類、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレングリコール化ジエチレントリアミン類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類が挙げられる。

[0059]

これらの具体例を示すと、ポリエチレングリコール1000、ポリエチレング

リコール2000、ポリエチレングリコール4000、ポリエチレングリコール 10000、ポリエチレングリコール2000、ポリエチレングリコール50 00、ポリエチレングリコール100000、ポリエチレングリコール2000 00、ポリエチレングリコール50000、ポリプロピレングリコール150 0、ポリプロピレングリコール3000、ポリプロピレングリコール4000、 ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルエーテ ル、ポリエチレングリコールフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジメチ ルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコー ルジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレ ングリコールジラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルエーテル、ポ リエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエー テル、ポリエチレングリコールジステアリルエーテル、ポリエチレングリコール ベヘニルエーテル、ポリエチレングリコールジベヘニルエーテル、ポリプロピレ ングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルエーテル、ポリ プロピレングリコールフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエ ーテル、ポリプロピレングリコールジエチルエーテル、ポリプロピレングリコー ルジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールラウリルエーテル、ポリプロ ピレングリコールジラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールノニルエーテ ル、ポリエチレングリコールアセチルエステル、ポリエチレングリコールジアセ チルエステル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、ポリエチレングリコ ールラウリルエステル、ポリエチレングリコールジラウリルエステル、ポリエチ レングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールセチル酸エステル、 ポリエチレングリコールステアロイルエステル、ポリエチレングリコールジステ アロイルエステル、ポリエチレングリコールベヘン酸エステル、ポリエチレング リコールジベヘン酸エステル、ポリプロピレングリコールアセチルエステル、ポ リプロピレングリコールジアセチルエステル、ポリプロピレングリコール安息香 酸エステル、ポリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ポリプロピレング リコールラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジラウリル酸エステル 、ポリプロピレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールグリセ

リンエーテル、ポリプロピレングリコールグリセリンエーテル、ポリエチレング リコールソルビトールエーテル、ポリプロピレングリコールソルビトールエーテ ル、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン、ポリプロピレングリコール化 エチレンジアミン、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリプロ ピレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリエチレングリコール化ペンタメ チレンヘキサミンが挙げられる。

[0060]

ポリエチレングリコール系化合物の添加量は、充分な溶解性阻害効果を発揮し、且つバインダーと相互作用できない該化合物が現像液の浸透を促進し画像形成性へ悪い影響を与えないように、画像記録層の全固形分量に対して固形分で 0.1~50質量%であることが好ましく、1~30質量%であることがより好ましい。

$[0\ 0\ 6\ 1\]$

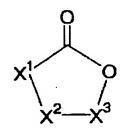
また、上記インヒビション(溶解性阻害)改善の施策を行った場合、感度の低下が生じるが、この場合、ラクトン化合物を添加物することが有効である。このラクトン化合物は、露光部に現像液が浸透した際、現像液とラクトン化合物が反応し、新たにカルボン酸化合物が発生し、露光部の溶解に寄与して感度が向上するものと考えられる。

ラクトン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式(L-I) 及び一般式(L-II)で表される化合物が挙げられる。

[0062]

【化4】

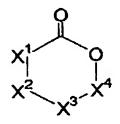
一般式 (L-I)



[0063]

【化5】

一般式(L-II)



[0064]

一般式(L-I)及び一般式(L-II)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、環の構成原子又は原子団であって、同じでも異なってもよく、それぞれ独立に置換基を有してもよく、かつ一般式(L-I)における X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも一つ及び一般式(L-II)における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の少なくとも一つは、電子吸引性置換基又は電子吸引性基で置換された置換基を有する。

 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 で表される環の構成原子又は原子団は、環を形成するための二つの単結合を有する非金属原子又は該非金属原子を含む原子団である。

好ましい非金属原子又は非金属原子団は、メチレン基、スルフィニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、硫黄原子、酸素原子及びセレニウム原子から選ばれる原子又は原子団であって、より好ましくは、メチレン基、カルボニル基及びスルホニル基から選ばれる原子団である。

[0065]

一般式(L-I)における X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも一つ又は一般式(L-II)における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の少なくとも一つは、電子吸引性基を有する。本明細書において電子吸引性置換基は、ハメットの置換基定数 σ pが正の価を取る基を指す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。ハメットの置換基定数 σ pが正の価を取る電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子(σ p値:0.23)、臭素原子(σ p値:0.23)、臭素原子(σ p値:0.23)、シュー

基(トリプロモメチル(σ p値:0.29)、トリクロロメチル(σ p値:0.33)、トリフルオロメチル(σ p値:0.54))、シアノ基(σ p値:0.66)、ニトロ基(σ p値:0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σ p値:0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σ p値:0.50)、ベンゾイル(σ p値:0.43))、アルキニル基(例えば、 $C \equiv CH$ (σ p値:0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(σ p値:0.45)、フェノキシカルボニル(σ p値:0.44))、カルバモイル基(σ p値:0.36)、スルファモイル基(σ p値:0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、オキソ基、ホスホリル基等が挙げられる。

[0066]

好ましい電子吸引性基は、アミド基、アゾ基、ニトロ基、炭素数 $1\sim5$ のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数 $1\sim5$ のアルコキシカルボニル基、炭素数 $1\sim5$ のアシル基、炭素数 $1\sim9$ のアルキルスルホニル基、炭素数 $6\sim9$ のアリールスルホニル基、炭素数 $1\sim9$ のアルキルスルフィニル基、炭素数 $1\sim9$ のアリールカルボニル基、チオカルボニル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アルキル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アルキル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アリール基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アリル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アリル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アリル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アリル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アリル基、炭素数 $1\sim9$ の含フッ素アリル基、ガキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

より好ましくは、ニトロ基、炭素数 $1\sim5$ のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数 $1\sim5$ のアルコキシカルボニル基、炭素数 $1\sim5$ のアシル基、炭素数 $6\sim9$ のアリールスルホニル基、炭素数 $6\sim9$ のアリールカルボニル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

以下に、一般式(L-I)及びは一般式(L-II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0067】 【化6】

$$CF_3CF_2$$
(LI-7)

[0068]

【化7】

[0069]

一般式(L-I)及び一般式(L-II)で表される化合物の添加量は、その効

果を充分に発揮し、且つ画像形成性を良好にすることから、画像記録層の全固形分量に対して固形分で $0.1\sim50$ 質量%が好ましく、さらには、 $1\sim30$ 質量%がより好ましい。なお、この化合物は現像液と反応するため、選択的に現像液を接触することが望まれる。

このラクトン化合物は、いずれか一種を用いても、併用してもよい。また2種類以上の一般式(L-I)の化合物、又は2種類以上の一般式(L-II)の化合物を合計添加量が上記範囲内で任意の比率で併用してもよい。

[0070]

また、オニウム塩、oーキノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

[0071]

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Balet al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromorecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivelloet al. J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Macromorecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello

et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979) 、欧州特許第3 70,693 号、同233,567 号、同297,443 号、同297,442 号、米国特許第4,933,377 号、同3,902,114 号、同410,201 号、同339,049 号、同4,760,013 号、同4,734,444 号、同2,833,827 号、独国特許第2,904,626 号、同3,604,580 号、同3,604,581 号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromorecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものが挙げられる。

[0072]

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-oートルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、5-プルボンで、5-プルボンで、5-ペンガイルーベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

[0073]

好適なキノンジアジド類としては o ーキノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる o ーキノンジアジド化合物は、少なくとも 1 個の o ーキノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、 o ーキノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制を失うことと、 o ーキノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。

本発明に用いられる o ーキノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた o ーキノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1,2)ージアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノンー(1、2)ージアジドー5ースルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノンー(1,2ージアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノンー(1,2ージアジドー5スルホン酸クロライドスはナフトキノンー(1,2)ージアジドー5スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

[0074]

さらにナフトキノンー(1, 2)ージアジドー4ースルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールーホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノンー(1, 2)ージアジドー4ースルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な o ーキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47ー5303号、特開昭48ー63802 号、特開昭48ー63803 号、特開昭48ー96575 号、特開昭49ー38701 号、特開昭48ー13354 号、特公昭41ー11222号、特公昭45ー9610号、特公昭49ー17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

[0075]

 $o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは、画像記録層中の全固形分量に対し、<math>1\sim50$ 質量%、更に好ましくは $5\sim30$ 質量%、特に好ましくは $10\sim30$ 質量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。

また特開平11-288089号公報記載の少なくとも一部がエステル化されたアルカリ可溶性樹脂を含んでも良い。

[0076]

また、画像記録層表面の溶解阻止性の強化とともに表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開 2000-187318 号公報に記載されているような、分子中に炭素数 $3\sim20$ のパーフルオロアルキル基を 2 又は 3 個有する(メタ)アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。添加量としては、画像記録層中の全固形分中に占める割合が $0.1\sim10$ 質量%が好ましく、より好ましくは $0.5\sim5$ 質量%である。

[0077]

-現像促進剤-

また、感度を更に向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、有機酸類を 併用することもできる。

酸無水物類としては環状酸無水物が好ましく、具体的に環状酸無水物としては 米国特許第4,115,128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無 水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシーテトラヒドロ 無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイ ン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが 使用できる。非環状の酸無水物としては無水酢酸などが挙げられる。

フェノール類としては、ビスフェノールA、2,2'ービスヒドロキシスルホン、p-=hロフェノール、p-xトキシフェノール、2,4,4'ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4ートリヒドロキシベンゾフェノン、4ーヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4"ートリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3",4"ーテトラヒドロキシー3,5,3',5'ーテトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

[0078]

更に、有機酸類としては、特開昭60-88942 号、特開平2-96755 号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエ

ンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-hルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-hルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の酸無水物、フェノール類及び有機酸類の量は、画像記録層の全固形分中、 $0.05\sim20$ 質量%が好ましく、より好ましくは $0.1\sim15$ 質量%、特に好ましくは $0.1\sim10$ 質量%である。

[0079]

-界面活性剤-

画像記録層中には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特願2001-247351号に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキルーN-カルボキシエチルーN-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシルーN, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」:第一工業(株)製)等が挙げられる。

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独T

ego社製、Tego Glidel00等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることができる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の量は、画像記録層の全固形分量中、 $0.01\sim15$ 質量%が好ましく、より好ましくは $0.1\sim5$ 質量%、さらに好ましくは $0.05\sim0.5$ 質量%である。

[0080]

-焼出し剤/着色剤-

画像記録層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や 、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジドー4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

[0081]

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックTー505(以上オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレットラクトン、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレン

ブルー (CI52015) などを挙げることができる。また、特開昭62-29 3247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

これらの染料は、画像記録層の全固形分に対し、 $0.01 \sim 10$ 質量%、好ましくは $0.1 \sim 3$ 質量%の割合で添加することができる。

[0082]

-可塑剤-

更に画像記録層中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

[0083]

-ワックス剤-

平版印刷版原版の画像記録層中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、US6117913号公報、特願2001-261627号明細書、特願2002-032904号明細書、特願2002-165584号明細書に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルを有する化合物などを挙げることができる。添加量として好ましいのは、層を形成する全固形分中に占める割合が0.1~10質量%、より好ましくは0.5~5質量%である。

[0084]

平版印刷版原版は、通常上記各成分を含有する版材の感熱性組成物を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。

〔塗布溶剤〕

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メ チルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコー ルモノメチルエーテル、1-メトキシー2-プロパノール、2-メトキシエチル アセテート、1-メトキシー2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸 メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、水等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

塗布溶剤の選択にあたっては、上部記録層、下部記録層の2層構造を有するものについては、隣接して設けられる場合に互いの層の界面における相溶を防止するため、上部記録層の塗布溶媒は、下部記録層を実質的に溶解しないものを選択することが好ましい。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50質量%である。

酸無水物を使用する際には塗布液中の水を0.5%以下にすることが好ましい

[0085]

〔塗布量〕

また、前記感熱性組成物の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、皮膜特性及び耐刷性の観点から $0.3 \sim 3.0$ g/m²の塗布量で設けることが適当である。好ましくは $0.5 \sim 2.5$ g/m²であり、さらに好ましくは $0.8 \sim 1.6$ g/m²である。

[0086]

〔重層構造〕

本発明で使用する平版印刷版原版は、上記した成分を含有する画像記録層を支持体上に設けたものであるが、これら画像記録層は、少なくとも2層以上の重層構成であってもよい(以下便宜上、上側層と下側層とからなる2層の場合を説明する)。

その場合上側層と下側層を構成する、アルカリ可溶性樹脂は、上記に説明した アルカリ可溶性樹脂を適用することができるが、上側層は、下側層よりもアルカ リに対する溶解性が低いものであるのが好ましい。

また、赤外線吸収染料は、各層において異なる赤外線吸収染料であってもよく、また各層に複数の化合物からなる赤外線吸収染料を用いてもよい。含有させる

量としては、いずれの層に用いる場合にも、上記した通り、添加する層の全固形分に対して $0.01\sim50$ 質量%、好ましくは $0.1\sim50$ 質量%、特に好ましくは $0.1\sim30$ 質量%の割合で添加することができる。複数の層に添加する場合は、添加量の合計が上記範囲になるように添加することが好ましい。

[0087]

上記した熱分解性でありかつ熱分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質は、経時により一部分解することもあり得るので、画像記録層が重層構成の場合には、下側層に含有させるのが効果的であるが、いずれの層であっても、また両層であってもよい。含有させる量としては、上記した通りである。複数の層に添加する場合は、添加量の合計が上記範囲になるように添加することが好ましい。

また、ラクトン化合物は、重層構成の場合には、上側層に含有させるのが効果 的であるが、いずれの層であっても、また両層であってもよい。

[0088]

[支持体]

平版印刷版原版に使用される親水性支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸度的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酸セルロース、醋酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

[0089]

支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着され

たプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。

[0090]

特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このようにアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1 mm~0.6 mm程度、好ましくは0.15 mm~0.4 mm、特に好ましくは0.2 mm~0.3 mmである。

[0091]

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング 処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために 陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蓚酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

[0092]

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80質量%溶液、液温は5~70℃、電流密度

 $5\sim60\,\mathrm{A/d\,m^2}$ 、電圧 $1\sim100\,\mathrm{V}$ 、電解時間 $10\,\mathrm{W}\sim5\,\mathrm{O}$ の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は耐刷性の点で $1.0\,\mathrm{g/m^2}$ 以上であることが好ましい。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート(例えばケイ酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

[0093]

本発明で使用する平版印刷版原版は、支持体上に少なくとも前記した画像記録 層を設けたものであるが、必要に応じて支持体と画像記録層との間に下塗層を設 けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2ーアミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβーアラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

[0094]

さらに下記式で示される構造単位を有する有機高分子化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む下塗層も好ましい。

[0095]

$$R^{12}$$
 R^{13}
 R^{13}
 R^{11}
 R^{12}
 R^{13}
 R^{13}

[0096]

 R^{11} は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、 $-OR^{14}$ 、 $-COOR^{15}$ 、 $-CONHR^{16}$ 、 $-COR^{17}$ 若しくは-CNを表すか、又は R^{12} 及び R^{13} が結合して環を形成してもよく、 R^{14} ~ R^{17} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、Xは水素原子、金属原子、 $NR^{18}R^{19}R^{20}R^{21}$ を表し、 R^{18} ~ R^{21} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基若しくは置換アリール基を表すか、又は R^{18} 及び R^{19} が結合して環を形成してもよく、mは1~3の整数を表す。

[0097]

この下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の $0.005\sim10$ 質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は $0.01\sim20$ 質量%、好ましくは $0.05\sim5$ 質量%であり、浸漬温度は $20\sim90$ ℃、好ましくは $25\sim50$ ℃であり、浸漬時間は $0.1秒\sim20$ 分、

好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。

下塗層の被覆量は、耐刷性の点から $2\sim 200\,\mathrm{mg/m^2}$ が適当であり、好ましくは $5\sim 100\,\mathrm{mg/m^2}$ である。

[0098]

上記のようにして作成された平版印刷版原版は、画像様に露光され、その後、 アルカリ現像処理液を用いて現像処理を施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外線から赤外領域において発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

[0099]

[本発明で使用するアルカリ現像処理液]

本発明で使用するアルカリ現像処理液(以下、単に「現像液」ともいう。)はアルカリ性の水溶液を基本組成とし、従来公知のアルカリ水溶液の中から適宜選択することができる。

アルカリ水溶液としては、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基とからなる現像液が挙げられ、特にpH12.5~14.0のものが好ましい。

前記ケイ酸アルカリとしては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであり、例えばケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどのアルカリ金属ケイ酸塩、ケイ酸アンモニウムなどが挙げられる。

ケイ酸アルカリは1種単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0100]

上記アルカリ水溶液は、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO2とアルカリ

酸化物 M_2O (Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す。)との混合比率、及び濃度の調整により、現像性を容易に調節することができる。

前記アルカリ水溶液の中でも、前記酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率(SiO_2/M_2O :モル比)が $0.5\sim3.0$ のものが好ましく、 $1.0\sim2.0$ のものがより好ましい。

また、現像液中のケイ酸アルカリの濃度としては、良好な現像性を発揮し且つ 廃液処理における取り扱いの利便を図る点から、アルカリ水溶液の質量に対して 1~10質量%が好ましく、3~8質量%がより好ましく、4~7質量%が最も 好ましい。

[0101]

非還元糖と塩基とからなる現像液において、非還元糖とは遊離性のアルデヒド 基やケトン基を持たないために還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士の結 合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に 水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明ではこれらのいずれも 好適に用いることができる。

トレハロース型少糖類としては、例えばサッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えばアルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。

糖アルコールとしては、例えばD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシット、アロズルシットなどが挙げられる。さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)なども好適に挙げることができる。

[0102]

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、Dーソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。

これらの非還元糖は単独でも、二種以上を組み合わせてもよく、現像液中に占める割合としては、 $0.1 \sim 3.0$ 質量%が好ましく、 $1 \sim 2.0$ 質量%がより好ま

しい。

[0103]

前記ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖には、塩基としてアルカリ剤を従来公知の物の中から適宜選択して組み合わせることができる。

該アルカリ剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0104]

さらにモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ローブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。

これらのアルカリ剤は単独で用いても、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

[0105]

本発明で使用するアルカリ現像処理液は、上述のようなアルカリ水溶液に、アニオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有させたものである。

- アニオン界面活性剤-

本発明で使用するアニオン界面活性剤としては、例えばラウリルアルコールサ ルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩 、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩などの高級アルコール硫酸エ ステル塩類、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩類、イソプロピルナフタレン スルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、 ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸の ナトリウム塩などのようなアルキルアリールスルホン酸塩、第2ナトリウムアル キルサルフェートなどの炭素数8~22の高級アルコール硫酸エステル類、セチ ルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などのような脂肪族アルコールリン 酸エステル塩類、たとえばC₁₇H33CON(CH3)CH2CH2SO3Naなどの ようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、ナトリウムスルホこはく酸ジオクチル エステル、ナトリウムスルホこはく酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族 エステルのスルホン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスル ホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、ジフェニルエーテル ジスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、オレフィンスルホン 酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホ ン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシ エチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニル エーテル塩類、Nーアルキルスルホ琥珀酸モノアミドニナトリウム塩、石油スル ホン酸塩類などが好適に挙げられる。

中でも芳香族型アニオン界面活性剤として以下の(I)~(IV) にて示される化合物が挙げられる。

[0106]

$$\begin{array}{c} R^{1} \\ MO_{3}S-Y \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{2} \\ X-SO_{3}M \end{array} \qquad (I)$$

(式(I)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は分岐していてもよいアルキル基を表し、X、Yはそれぞれ独立に単結合又は式:-O-(CH_2CH_2O) n

- (nは1~100の整数である。)を表し、Mは1価のアルカリ金属を表す。)

上記式(I)中、 R^1 、 R^2 で示されるアルキル基としては、炭素原子数 $1\sim 40$ が適当で、好ましくは炭素原子数 $2\sim 20$ 、特に好ましくは炭素原子数 $4\sim 12$ であり、X、Yはそれぞれ独立に単結合又は式: $-O-(CH_2CH_2O)$ n-(n は好ましくは $2\sim 50$ の整数、特に好ましくは $3\sim 30$ の整数を表す。)を表し、Mはナトリウム、カリウム、リチウムなどを表し、特にナトリウムが好ましい。

[0107]

上記式(I)で示される化合物の好ましい例として以下の(I)~(3)がある。

(2)
$$R^1 R^2 SO_3Na$$
 $O(CH_2CH_2O)_{10}-SO_3Na$

上記式中、 R^1 、 R^2 として特に好ましくは nC_8H_{17} 、 $nC_{12}H_{25}$ が挙げられる。

[0108]

$$R = X-SO_3M \qquad \qquad (II)$$

$$R = \frac{1}{2} X - SO_3M$$
 (III)

(式(II)及び(III)中、Rは水素原子又は分岐していてもよいアルキル基を表し、Xは単結合又は式:-O-(CH_2CH_2O)n-(nは $1\sim100$ の整数である。)を表し、Mは1 価のアルカリ金属を表す。)

上記式(II)中、Rで示されるアルキル基としては炭素原子数 $1\sim40$ が適当で、好ましくは炭素原子数 $2\sim20$ 、特に好ましくは炭素原子数 $4\sim12$ であり、Xは単結合又は式: $-O-(CH_2CH_2O)$ n-(nは好ましくは $2\sim50$ の整数、特に好ましくは $3\sim30$ の整数を表す。)を表し、Mはナトリウム、カリウム、リチウムなどを表し、特にナトリウムが好ましい。

[0109]

式(II)で示される化合物の好ましい例として、以下の(4)及び(5)がある。

上記式中、Rとして特に好ましくは nC_8H_{17} 、 $nC_{12}H_{25}$ が挙げられる。

[0110]

上記式(III)中、Rで示されるアルキル基としては炭素原子数 $1\sim4~0$ が適当で、好ましくは炭素原子数 $2\sim2~0$ 、特に好ましくは炭素原子数 $4\sim1~2$ であり、X は単結合又は式:-O-(C H_2 C H_2 O)n-(n は好ましくは $2\sim5~0$ の

整数、特に好ましくは3~30の整数を表す。)を表し、Mはナトリウム、カリウム、リチウムなどを表し、特にナトリウムが好ましい。

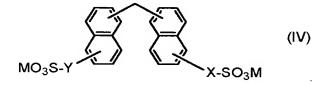
式(III)で示される化合物の好ましい例として、以下の(6)及び(7)がある。

(6)

(7)

上記式中、Rとして特に好ましくは n C₈H₁₇、 n C₁₂H₂₅が挙げられる。

[0111]

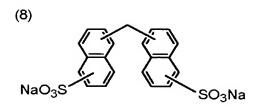


(式(IV)中、X、Yはそれぞれ独立に単結合又は式: $-O-(CH_2CH_2O)$ n -(nは1~100の整数である。)を表し、Mは1価のアルカリ金属を表す。)

上記式(IV)中、X、Yはそれぞれ独立に単結合又は式:-O-(CH_2CH_2O) n-(nは好ましくは $2\sim5$ 0 の整数、特に好ましくは $3\sim3$ 0 の整数を表す。)を表し、Mはナトリウム、カリウム、リチウムなどを表し、特にナトリウムが好ましい。

[0112]

式(IV)で示される化合物の好ましい例として、以下の(8)~(10)がある。



$$\begin{array}{c} \text{(10)} \\ \\ \text{O(CH$_2$CH$_2$O)$_{10}-SO$_3$Na} \\ \\ \text{O(CH$_2CH_2$O)$_{10}-SO$_3$Na} \end{array}$$

[0113]

上記式 (I) \sim (IV) で示される化合物の中でも、式(I) にて示される化合物が好ましい。

芳香族型アニオン界面活性剤の具体例を以下に挙げる。

[0114]

(A-1) (A-5)
$$C_{12}H_{25}$$
 (A-6) $C_{4}H_{9}$ (A-7) $C_{12}H_{25}$ (A-8) $C_{12}H_{25}$

[0115]

一両性界面活性剤一

本発明で使用する両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤及びベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。

アミノ酸型両性界面活性剤の例として以下の式(V)の化合物及び式 (VI), の化合物から選ばれるものがある。

$$R^3$$
-NH-(CH₂)_mCOOR' (V)

$$R^4-N$$
 (CH₂)_nCOOR" (VI) (CH₂)_oCOOR"

(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素原子数 $2\sim30$ の炭化水素基を表し、 R^\prime 、 R^\prime 及び R^\prime "はそれぞれ水素原子又は 1 価のアルカリ金属を表し、m、n 及び p はそれぞれ $1\sim10$ の整数を表す。)

[0116]

上記式(V)中、 R^3 は好ましくは炭素原子数3~20、より好ましくは4~12の炭化水素基を表し、一般に脂肪族炭化水素基であり直鎖でも分岐鎖でもよく、好ましくは直鎖であり、また、飽和でも不飽和でもよく、好ましくはアルキル基又はアルケニル基である。また、R'は水素原子又は1価のアルカリ金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウムであり、特にナトリウムが好ましい。mは1~10、好ましくは2~8、特に好ましくは2~6の整数を表す。

[0117]

上記式(V)で示される化合物の好ましい例として以下の(11)がある。

(11) $R^3-NH-(CH_2)_2COONa$

 R^3 として特に好ましくは nC_8H_{17} 、 $nC_{12}H_{25}$ が挙げられる。

[0118]

上記式(VI)中、R 4 は好ましくは炭素原子数 3 ~ 2 0、より好ましくは 4 ~ 1 2の炭化水素基を表し、一般に脂肪族炭化水素基であり直鎖でも分岐鎖でもよく、好ましくは直鎖であり、また、飽和でも不飽和でもよく、好ましくはアルキル基又はアルケニル基である。また、R''、R'''は水素原子又は 1 価のアルカリ金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウムであり、特にナトリウムが好ましい。 1 0、好ましくは 2 0、特に好ましくは 2 0の整数を表す。

[0119]

上記式(VI)で示される化合物の好ましい例として以下の(12)がある。

(12)
$$(CH_2)_2COOH$$
 R^4-N $(CH_2)_2COONa$

 R^4 として特に好ましくは $n C_8 H_{17}$ 、 $n C_{12} H_{25}$ が挙げられる。

上記式(V)又は(VI)で示される化合物のうち、式(VI)で示される化合物が好ましい。

上記化合物は、常法に従って製造することができる。また、例えば商品名パイオニンC-158(竹本油脂(株)製)などの市販品としても入手可能である。

[0120]

また、ベタイン型両性界面活性剤の例として以下の式(VII)の化合物が挙げられる。

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ炭素原子数 $1\sim30$ の炭化水素基を表し、qは $1\sim10$ の整数を表す。)

式(VII)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は好ましくは炭素原子数 $1\sim20$ 、より好ましくは炭素原子数 $1\sim12$ の炭化水素基を表し、一般に脂肪族炭化水素基であって、直鎖でも分岐していてもよく、また、飽和でも不飽和でもよく、具体的にアルキル基、アルケニル基などが挙げられる。qは $1\sim10$ 、好ましくは $2\sim8$ 、より好ましくは $2\sim6$ の整数を表す。

式(VII)で示される化合物の好ましい例として以下の(13)がある。

 R^5 として特に好ましくは nC_8H_{17} 、 $nC_{12}H_{25}$ が挙げられる。

両性界面活性剤としてその他、イミダゾリニウム塩類、イミダゾリン類、スルホベタイン類などが挙げられる。

[0121]

本発明で使用するアルカリ現像処理液中には、アニオン界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる1種を単独で、又は2種以上を併用して含めることができる。現像液中におけるアニオン界面活性剤及び/又は両性界面活性剤の含有量としては、現像力及び現像カスの発生に対する抑制効果の観点から0.001~10質量%が好ましく、0.005~1質量%がより好ましく、0.01~0.5質量%が最も好ましい。

[0122]

アルカリ現像処理液は、上記のとおり、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基を含む現像液を用いるが、そのカチオン成分として従来よりLi+、Na+、K+、NH⁴+が用いられ、中でも、イオン半径の小さいカチオンを多く含有する系では、画像記録層への浸透性が高く現像性に優れる一方、画像部まで溶解して画像欠陥を生ずる。従って、アルカリ濃度を上げるには、ある程度の限度があり、画像部に欠陥を生ずることなく、且つ非画像部に画像記録層(残膜)が残存しないように完全に処理するためには、微妙な液性条件の設定が要求された。

しかし、前記カチオン成分として、そのイオン半径の大きいカチオンを用いることにより、画像記録層中への現像液の浸透性を抑制することができ、アルカリ 濃度、即ち、現像性を低下させることなく、画像部の溶解抑止効果をも向上させることができる。

前記カチオン成分としては、上記アルカリ金属カチオン及びアンモニウムイオンのほか、他のカチオンも用いることができる。

[0123]

本発明で使用するアルカリ現像処理液には、さらに現像性能を高める目的で、以下のような添加剤を加えることができる。

例えば特開昭58-75152号公報に記載のNaCl、KCl、KBrなど の中性塩、特開昭58-190952号公報に記載のEDTA、NTAなどのキ レート剤、特開昭59-121336号公報に記載の [Co (NH3) 6] Cl3 、C o C l 2・6 H 2 O などの錯体、特開昭 5 0 - 5 1 3 2 4 号公報に記載のアル キルナフタレンスルホン酸ソーダ、n-テトラデシル-N.N-ジヒドロキシエ チルベタインなどのアニオン又は両性界面活性剤、米国特許第4,374,92 0号明細書に記載のテトラメチルデシンジオールなどの非イオン性界面活性剤、 特開昭55-95946号公報に記載のp-ジメチルアミノメチルポリスチレン のメチルクロライド4級化合物などのカチオニックポリマー、特開昭56-14 2528号公報に記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとア クリル酸ソーダとの共重合体などの両性高分子電解質、特開昭57-19295 1号公報に記載の亜硫酸ソーダなどの還元性無機塩、特開昭58-59444号 公報に記載の塩化リチウムなどの無機リチウム化合物、特開昭59-75255 号公報に記載の有機Si、Tiなどを含む有機金属界面活性剤、特開昭59-8 4241号公報に記載の有機ホウ素化合物、EP101010号明細書に記載の テトラアルキルアンモニウムオキサイドなどの4級アンモニウム塩等が挙げられ る。

[0124]

本発明の製版方法において、アルカリ現像処理液の使用態様は特に限定される ものではない。

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も

知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間などに応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

[0125]

現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液を補充液として現像液中に加えることによって、長時間現像タンク中に現像液を交換することなく多量の画像形成材料を処理できる。本発明の製版方法において上記のアルカリ現像処理液を使用する際にも、この補充方式を採用することが好ましい態様である。

前記補充液としても、上記のアルカリ現像処理液を、現像用の現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液として使用することができる。

[0126]

前記現像液及び現像液補充液には、さらに現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤などを添加することもできる。

界面活性剤としては、上記した以外のノニオン系、カチオン系、アニオン系又 は両性界面活性剤から選択できる。

例えばノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等のポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールでルエーテル、ポリエチレングリコールでルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリル酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオ

レイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリル脂肪酸エステル類、及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン情肪酸エステル類、及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビット、テトラステアリン酸ソルビット、ヘキサステアリン酸ソルビット、テトラオレイン酸ソルビット等のソルビット脂肪酸エステル類、及びそのポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

[0127]

また現像液あるいは補充液中に含める有機溶剤としてはベンジルアルコールなどが好ましい。また、ポリエチレングリコールもしくはその誘導体、又はポリプロピレングリコールもしくはその誘導体などの添加も好ましい。

さらに必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩若しくはカリウム塩などの無機塩系還元剤、有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

[0128]

アルカリ現像処理液及び補充液を用いて現像処理された平版印刷版は、水洗及び/又はリンス及び/又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部(例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など)がある場合には、その不必要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

[0129]

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したの

ち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

[0130]

整面液の塗布量は一般に $0.03\sim0.8g/m^2$ (乾燥重量)が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー(たとえば富士写真フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサー:「BP-1300」)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180\sim300$ Cの範囲で $1\sim20$ 分の範囲が好ましい。

[0131]

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施こすことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

[0132]

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの 実施例に限定されない。

[0133]

[平版印刷版原版1の作成]

厚み0.3 mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗 争して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用い 、この表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を4.5 \mathbb{C} の2.5 %水酸化ナトリウム水溶液に9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に2.0 %硝酸に2.0 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m 2 であった。次にこの板を7 %硫酸を電解液として、電流密度1.5 A/d m2 で3 g/m2 の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗し、乾燥した。これを珪酸ナトリウム2.5 質量%水溶液で3.0 \mathbb{C} で1.0 秒処理し、下記下塗り液1.5 を塗布し、塗膜を8.0 \mathbb{C} で1.5 秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は1.5 m g/m2 であった。

[0134]

〔下塗り液1〕

·分子量2.8万の下記共重合体 0.3 g

・メタノール

100g

・水

1 g

[0135]

[0136]

得られた基板に、以下の感熱層形成用塗布液を塗布量が1.5 g/m²になるよう塗布し、平版印刷版原版1を得た。なお、以下の組成中、ノボラック樹脂1のモノマーモル比、重量平均分子量、及び未反応モノマー量は次のとおりである

ノボラック樹脂1:

2,3-キシレノール/m-クレゾール/p-クレゾール (10/40/50)

Mw:8000、未反応モノマー:2質量%以下

[0137]

[感熱層形成用塗布液]

・ノボラック樹脂1

1. 0 g

・シアニン染料A(下記構造)

0.1g

・無水フタル酸

0.05g

pートルエンスルホン酸

0.002g

エチルバイオレットの対イオンを

6 -ヒドロキシーβーナフタレンスルホン酸にしたもの

0.02g

・フッ素系界面活性剤

(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製) 0.05g

・メチルエチルケトン

8 g

・1-メトキシー2-プロパノール

4 g

[0138]

シアニン染料A

$$N^{+}$$
 CI
 SO_{3}

[0139]

[平版印刷版原版2の作成]

[共重合体1の合成]

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコにメタクリ ル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌し た。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけ て滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分 間混合物を攪拌した。

この反応混合物に、p-rミノベンゼンスルホンアミド 5 1. 7 g(0. 3 0 モル)を加え、油浴にて 7 0 \mathbb{C} に温めながら混合物を 1 時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水 1 リットルにこの水を攪拌しながら投入し、 3 0 分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水 5 0 0 m 1 でスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することにより N - (p - r = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 = = 1

[0140]

次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド4. 61g (0. 0192 モル)、メタクリル酸エチル2.58g(0.0258モル)、アクリロニトリ ル 0. 8 0 g (0. 0 1 5 モル) 及び N, N - ジメチルアセトアミド 2 0 g を入 れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2 時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフ エニル) メタクリルアミド4. 61g、メタクリル酸メチル2. 58g、アクリ ロニトリル 0.80g、N, N-ジメチルアセトアミド及び「<math>V-65+0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65 ℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に 加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、 30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより 15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの 特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ54 ,000であった。

[0141]

〔基板の作製〕

厚み 0.3 mmのアルミニウム板(材質 1 0 5 0)をトリクロロエチレンで洗 浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 4 0 0 メッシュのパミスー水懸濁液を用い この表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を4.5 \mathbb{C} の2.5 %水酸化ナトリウム水溶液に9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに2.0 %硝酸に2.0 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m 2 であった。次にこの板を、7 %硫酸を電解液として電流密度1.5 A/d m2 で 3 g/m2 の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム 2.5 重量%水溶液で3.0 \mathbb{C} で 1.0 秒処理し、上記下塗り液1.5 を塗布し、塗膜を8.0 \mathbb{C} で 1.5 秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は1.5 m g/m2 であった。

[0142]

以下の感熱層形成用塗布液を調製した。上記で得られた基板に、この感熱層形成用塗布液を塗布量が1.2g/m²になるよう塗布し、平版印刷版原版2を得た。なお、以下の組成中で用いたノボラック樹脂は次のとおりである。

ノボラック樹脂2:

 $3,5-+>\nu/-\nu/m-\rho\nu/-\nu/p-\rho\nu/-\nu$ (10/40/50)

Mw:8000、未反応モノマー:2質量%以下

[0 1 4 3]

[感熱層形成用塗布液]

・フッ素系界面活性剤

・フッ素含有ポリマー(下記構造)	0. 03g
· 共重合体 1	0.75g
・ノボラック樹脂 2	0.25g
·p-トルエンスルホン酸	0. 003g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03g
・ピリリウム染料B(下記構造)	0. 017g
・ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを	
1-ナフタレン スルホン酸アニオンにした染料	0. 015g
・3-メトキシー4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフル	オロリン酸塩
	0. 02g
·ステアリン酸 n - ドデシル	0. 03g

0.05g

(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)

・メチルエチルケトン 10g

・1-メトキシー2ープロパノール 8g

[0144]

【化8】

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 $CH_2C)_{40}$ $CH_2C)_{40}$ $CH_2C)_{40}$ $CH_2C)_{40}$ $CH_2CH_2NSO_2C_8F_{17}$ $CH_2CH_2NSO_2C_8F_{17}$ CH_2CH_2 CH_2CH_2 CH_2 $CH_$

ピリリウム染料B

[0145]

〔平版印刷版原版3の作成〕

[基板の作製]

厚み 0.3 mmのアルミニウム板(材質 1 0 5 0)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 4 0 0 メッシュのパミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を 4 5 ℃の 2 5 % 水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに 2 0 % 硝酸に2 0 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m

2であった。次にこの板を 7% 硫酸を電解液として電流密度 1 5 A / d m 2 で 3 g / m 2 の 直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、前記下塗り液 2 を塗布し、塗膜を 9 0 $\mathbb C$ で 1 分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は 1 0 m g / m 2 であった。得られた基板に以下の感熱層形成用塗布液 A を塗布し、 1 0 0 $\mathbb C$ で 2 分間乾燥して、画像記録層下層を形成した。乾燥後の塗布量は 1 . 3 g / m 2 であった。その後、以下の感熱層形成用塗布液 B を塗布し、 1 0 0 $\mathbb C$ で 2 分間 乾燥して、画像記録層上層を形成し、平版印刷版原版 3 を得た。乾燥後の感熱層 形成用塗布液の合計塗布量は 1 . 8 g / m 2 であった。なお、感熱層形成用塗布液 B に用いたノボラック樹脂は、上記のノボラック樹脂 1 である。

[0146]

[感熱層形成用塗布液A]

大日本インキ化学工業(株)製)

· 共重合体 1	0.	7	5 g	•
・シアニン染料A	0.	0	4 g	•
· p ートルエンスルホン酸	0.	0	0 2	g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.	0	5 g	•
ビクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1ーナフタレ	ンスル	/ホ	ン酸	ピアニ
オンにした染料	0.	0	1 5	g
・フッ素系界面活性剤				
(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.	0	2 g	•
・γ — ブチルラクトン	8 g			
・メチルエチルケトン	7 g	;		
・1ーメトキシー2ープロパノール	7 g	:		
[0147]				
〔感熱層形成用塗布液B〕				
・ノボラック樹脂 1	0. 2	5	g	
・ピリリウム染料B	0.0	5	g	
·ステアリン酸 n ードデシル	0.0	2	g	
・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、				
-L-F1 -b- 2 > 1- 21, 32,		_		

0.05g

・メチルエチルケトン

7 g

・1ーメトキシー2ープロパノール

7 g

[0148]

〔アルカリ現像処理液の調製〕

[SiO2含有のアルカリ現像処理液の調製]

酸化ケイ素SiO2及び酸化カリウム K_2 Oの混合比SiO2/ K_2 Oが1.1のケイ酸カリウム4.0%水溶液1リットルに、以下に示す各種化合物 $a\sim z$ を表1に記載の濃度(g/リットル)で添加し、アルカリ現像処理液(1) \sim (30)を作成した。また、比較のため上記組成で当該化合物を含まないものをアルカリ現像処理液(61)とした。

[0149]

[非還元糖含有のアルカリ現像処理液の調製]

非還元糖と塩基とを組み合わせたD-ソルビット/酸化カリウム K_2O よりなるカリウム塩 5.0%水溶液 1 リットルに、以下に示す各種化合物 $a\sim z$ を表 1 に記載の濃度(g/リットル)で添加し、アルカリ現像処理液(3 1)~(6 0)を作成した。また、比較のため上記組成で当該化合物を含まないものをアルカリ現像処理液(6 2)とした。

k:

o:

[0150]

化合物 a ~ z

【化9】

f:

d:
$$C_{12}H_{25}$$
 O SO_3Na

g:
$$C_{12}H_{25}$$
 $O(CH_2CH_2O)_{10}$ -SO₃Na
 $O(CH_2CH_2O)_{10}$ -SO₃Na
 $O(CH_2CH_2O)_{10}$ -SO₃Na

$$C_3H_7$$
 SO₃Na

x:

y:

z:

【化10】

s:

C₁₂H₂₅NHCH₂CH₂COONa

u:

O(CH₂CH₂O)₁₀-SO₃Na

O(CH₂CH₂O)₁₀-SO₃Na

 $\begin{array}{c} \text{CH$_{2}$CH$_{2}$-O-(CH$_{2}$CH$_{2}$O)$_{10}$-COOH} \\ \text{CH$_{2}$CH$_{2}$-O-(CH$_{2}$CH$_{2}$O)$_{10}$-COONa} \end{array}$

v:

C₁₂H₂₅OSO₃Na

[0151]

【表1】

SiO ₂ 含有	化合物	化合物	非還元糖含有	化合物	化合物
アルカリ現像	a ~ z	の濃度	アルカリ現像		の濃度
処理液 No.		(g/L)	処理液 No.		(g/L)
(1)	а	0. 01	(31)	а	0. 01
(2)	a	0.1	(32)	а	0.1
(3)	а	1.0	(33)	а	1. 0
(4)	а	10.0	(34)	a	10.0
(5)	а	100. 0	(35)	а	100. 0
(6)	b	1.0	(36)	b	1.0
(7)	С	1.0	(37)	С	1.0
(8)	d	1.0	(38)	d	1.0
(9)	e	1.0	(39)	е	1.0
(10)	f	1.0	(40)	f	1.0
(11)	g	1.0	(41)	g	1.0
(12)	h	1.0	(42)	h	1.0
(13)	i	1.0	(43)	i	1. 0
(14)	j .	1.0	(44)	j	1. 0
(15)	k	1.0	(45)	k	1.0
(16)	1	1.0	(46)	1	1. 0
(17)	m	1.0	(47)	m	1. 0
(18)	n	1.0	(48)	n	1. 0
(19)	0	1.0	(49)	0	1.0
(20)	p	1.0	(50)	р	1.0
(21)	q	1.0	(51)	q	1. 0
(22)	r	1.0	(52)	r	1.0
(23)	S	1.0	(53)	s	1.0
(24)	t	1.0	(54)	t	1.0
(25)	u	1.0	(55)	u	1.0
(26)	V	1.0	(56)	v	1.0
(27)	w	1.0	(57)	w	1. 0
(28)	X	1.0	(58)	X	1. 0
(29)	У	1.0	(59)	У	1. 0
(30)	Z	1.0	(60)	z	1. 0
(61)		_	(62)		

[0152]

【実施例1~60及び比較例1及び2】

平版印刷版原版 1 を用いて、実施例 $1 \sim 3$ 0 として各々、アルカリ現像処理液 $(1) \sim (30)$ で処理し、実施例 3 $1 \sim 6$ 0 として各々、アルカリ現像処理液 $(31) \sim (60)$ で処理し、比較例 1 及び 2 として各々、アルカリ現像処理液 (61)、(62) で処理した。

平版印刷版原版 1 に出力 5 0 0 m W、波長 8 3 0 n m ビーム径 1 7 μ m $(1/e^2)$ の半導体レーザーを用いて主走査速度 5 m/秒にて露光し、2 5 \mathbb{C} に保持した。

この版を上記の各種アルカリ現像処理液を満たした自動現像機 P S 9 0 0 N P (富士写真フイルム (株) 製)により、現像温度 3 0 \mathbb{C} 、1 2 秒で現像処理した。補充液の補充なしに、5 0 m²、1 0 0 m²、2 0 0 m²、3 0 0 m²、4 0 0 m²、5 0 0 m²と処理した。現像処理が終了したのち、水洗工程を経て、ガム (G U - 7 (1:1)) などで処理して、製版が完了した平版印刷版を得た。

[0153]

<画像部/非画像部のバランスの評価>

(非画像部の現像性の評価)

上記のようにして現像直後、 $50\,\mathrm{m}^2$ 、 $100\,\mathrm{m}^2$ 、 $200\,\mathrm{m}^2$ 、 $300\,\mathrm{m}^2$ 、 $400\,\mathrm{m}^2$ 、 $500\,\mathrm{m}^2$ と処理して得た平版印刷版の非画像部の現像性を「非画像部の残膜の有無」を観察することで、官能評価を行った。その結果を表2及び表3に示す。

-基準-

○:十分に現像され、非画像部上の画像記録層の残存は認められなかった。印刷 物上に汚れがなかった。

△:非画像部上に画像記録層が若干残存していた。印刷物上には汚れがなかった。

×:現像不良が認められ、非画像部に画像記録層が残存していた。印刷物上に汚れが発生した。

[0154]

<画像部の膜べりの評価>

上記のようにして現像直後、 $50\,\mathrm{m}^2$ 、 $100\,\mathrm{m}^2$ 、 $200\,\mathrm{m}^2$ 、 $300\,\mathrm{m}^2$ 、 $400\,\mathrm{m}^2$ 、 $500\,\mathrm{m}^2$ と処理して得た平版印刷版の「画像部の欠陥」を下記基準に従い、目視により観察し、官能評価を行った。評価結果を表 4 及び表 5 に示す。一基準一

○:画像部に欠陥は認められなかった。印刷物上でも画像部の白ぬけはなかった。

△: 画像部濃度が若干低下し、一部に欠陥が認められた。印刷物上では、画像部の白ぬけはなかった。

×:画像部濃度が大幅に低下し、画像部に欠陥した部分有り。印刷物上に画像部の白ぬけが発生した。

[0155]

<現像液中の不溶物の評価>

1リットル当たり、 1 m^2 、 1 0 m^2 、 1 0 0 m^2 処理した現像液を、冷蔵庫(5 C)、常温($2 \text{ 0} \sim 2 \text{ 5 C}$)、サーモ(3 5 C)の中に1 7月放置したときの不溶物を評価して、結果を表 6 及び 7 にまとめる。

○:不溶物なし

△:若干の不溶物があるが、振ると溶解してなくなる。

×:振っても不溶物が残存する。

[0156]

【表2】

例	SiO₂含有		j	丰画像 部	部の現像	·····································		
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m ²	m ²	m ²	m ²	m ²	m ²
実施例1	(1)	0	0	0	0	0	0	0
2	(2)	0	0	0	0	0	0	0
3	(3)	0	0	0	0	0	0	0
4	(4)	0	0	0	0	0	0	0
5	(5)	0	0	0	0	0	0	0
6	(6)	0	0	0	0	0	0	0
7	(7)	0	0	0	0	0	0	0
8	(8)	0	0	0	0	0	0	0
9	(9)	0	0	0	0	0	0	0
10	(10)	0	0	0	0	0	0	0
11	(11)	0	0	0	0	0	0	0
12	(12)	0	0	0	0	0	0	0
13	(13)	0	0	0	0	0	0	0
14	(14)	0	0	0	0	0	0	0
15	(15)	0	0	0	0	0	0	0
16	(16)	0	0	0	0	0	0	0
17	(17)	0	0	0	0	0	0	0
18	(18)	0	0	0	0	0	0	0
19	(19)	0	0	0	0	0	0	0
20	(20)	0	0	0	0	0	0	0
21	(21)	0	0	0	0	0	0	0
22	(22)	0	0	0	0	0	0	0
23	(23)	0	0	0	0	0	0	0
24	(24)	0	0	0	0	0	0	0
25	(25)	0	0	0	0	0	0	0
26	(26)	0	0	0	0	0	Δ	\triangle
27	(27)	0	0	0	0	0	0	0
28	(28)	0	0	0	0	0	0	0
29	(29)	0	0	0	0	0	Δ	
30	(30)	0	0	0	0	0	0	0
比較例1	(61)	0	0	Δ	Δ	×	×	×

[0157]

【表3】

例	非還元糖含有	非画像部の現像性						
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m ²	m ²	m^2	m ²	m ²	m^2
実施例31	(31)	0	0	0	0	0	0	0
32	(32)	0	0	0	0	0	0	0
33	(33)	0	0	0	0	0	0	0
34	(34)	0	0	0	0	0	0	0
35	(35)	0	0	0	0	0	0	0
36	(36)	0	0	0	0	0	0	0
37	(37)	0	0	0	0	0	0	0
38	(38)	0	0	0	0	0	0	0
39	(39)	0	0	0	0	0	0	0
40	(40)	0	0	0	0	0	0	0
41	(41)	0	0	0	0	0	0	0
42	(42)	0	0	0	0	0	0	0
43	(43)	0	0	0	0	0	0	0
44	(44)	0	0	0	0	0	0	0
45	(45)	0	. ()	0	0	0	0	0
46	(46)	0	0	0	0	0	0	0
47	(47)	0	0	0	0	0	0	0
48	(48)	0	0	0	0	0	0	0
49	(49)	0	0	0	0	0	0	0
50	(50)	0	0	0	0	0	0	0
51	(51)	0	0	0	0	0	0	0
52	(52)	0	0	0	0	0	0	0
53	(53)	0	0	0	0	0	0	0
54	(54)	0	0	0	0	0	0	0
55	(55)	0	0	0	0	0	0	0
56	(56)	0	0	0	0	0	Δ	Δ
57	(57)	0	0	0	0	0	0	0
58	(58)	0	0	0	0	0	0	0
59	(59)	0	0	0	0	0	Δ	Δ
60	(60)	0	0	0	0	0	0	0
比較例2	(62)	0	0	Δ	Δ	×	×	×

[0158]

【表4】

例	SiO₂含有		<u>[E</u>	画像部の)膜べり)		
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m²	m ²	m ²	m ²	m^2	m ²
実施例1	(1)	0	0	0	0	0	0	0
2	(2)	0	0	0	0	0	0	0
3	(3)	0	0	0	0	0	0	0
4	(4)	0	0	0	0	0	0	0
5	(5)	0	0	0	0	0	0	0
6	(6)	0	0	0	0	0	0	0
7	(7)	0	0	0	0	0	0	0
8	(8)	0	0	0	0	0	0	0
9	(9)	0	0	0	0	0	0	0
10	(10)	0	0	0	0	0	0	0
11	(11)	0	0	0	0	0	0	0
12	(12)	0	0	0	0	0	0	0
13	(13)	0	0	0	0	0	0	0
14	(14)	0	0	0	0	0	0	0
15	(15)	0	0	0	0	0	0	0
16	(16)	0	0	0	0	0	0	0
17	(17)	0	0	0	0	0	0	0
18	(18)	0	0	0	0	0	0	0
19	(19)	0	0	0	0	0	0	0
20	(20)	0	0	0	0	0	0	0
21	(21)	0	0	0	0	0	0	0
22	(22)	0	0	0	0	0	0	0
23	(23)	0	0	0	0	0	0	0
24	(24)	0	0	0	0	0	0	0
25	(25)	0	0	0	0	0	0	0
26	(26)	0	0	0	0	0	0	\triangle
27	(27)	0	0	0	0	0	0	0
28	(28)	0	0	0	0	0	0	0
29	(29)	0	0	0	0	0	0	Δ
30	(30)	0	0	0	0	0	0	0
比較例1	(61)	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ

[0159]

【表5】

例	非還元糖含有	·	<u>[E</u>	画像部の)膜べり	J		
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m ²					
実施例31	(31)	0	0	0	0	0	0	0
32	(32)	0	0	0	0	0	0	0
33	(33)	0	0	0	0	0	0	0
34	(34)	0	0	0	0	0	0	0
35	(35)	0	0	0	0	0	0	0
36	(36)	0	0	0	0	0	0	0
37	(37)	0	0	0	0	0	0	0
38	(38)	0	0	0	0	0	0	0
39	(39)	0	0	0	0	0	0	0
40	(40)	0	0	0	0	0 .	0	0
41	(41)	0	0	0	0	0	0	0
42	(42)	0	0	0	0	0	0	0
43	(43)	0	0	0	0	0	0	0
44	(44)	0	0	0	0	0	0	0
45	(45)	0	0	0	0	0	0	0
46	(46)	0	0	0	0	0	0	0
47	(47)	0	0	0	0	0	0	0
48	(48)	0	0	0	0	0	0	0
49	(49)	0	0	0	0	0	0	0
50	(50)	0	0	0	0	0	0	0
51	(51)	0	0	0	0	0	0	0
52	(52)	0	0	0	0	0	0	0
53	(53)	0	0	0	0	0	0	0
54	(54)	0	0	0	0	0	0	0
55	(55)	0	0	0	0	0	O .	0
56	(56)	0	0	0	0	0	0	Δ
57	(57)	0	0	0	0	0	0	0
58	(58)	0	0	0	0	0	0	0
59	(59)	0	0	0	0	0	0	Δ
60	(60)	0	0	0	0	0	0	0
比較例2	(62)	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ

[0160]

【表6】 現像液中の不溶物

例	Si0 ₂ 含有		_	夕	0.理量	(m²	/L)			
	現像処理液	1	10	100	1	10	100	1	10	100
	No.	放置	温度 5	$^{\circ}$	20	~2	5℃		3 5°	C
実施例1	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	(3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	(4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	(5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	(6)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	(7)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	(8)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	(9)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	(11)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	(12)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	(13)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	(14)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	(15)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	(16)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	(17)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	(18)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	(19)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	(20)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	(21)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	(22)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	(23)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	(24)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	(25)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	(26)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	(27)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	(28)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	(29)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	(30)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例1	(61)	0		×		×	×	×	×	×

[0161]

【表7】 現像液中の不溶物

例	非還元糖含有			友	心理量	(m ²	/L)										
	現像処理液	1	10	100	1	10	100	1	10	100							
	No.	放置	温度 5	$^{\circ}$	20	~2	5℃		3 5°	C							
実施例31	(31)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
32	(32)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
33	(33)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
34	(34)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
35	(35)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
36	(36)	0	0	0	0	0	0	0	0								
37	(37)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
38	(38)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
39	(39)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
40	(40)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
41	(41)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
42	(42)	0	0		0	0	0	0	0	0							
43	(43)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
44	(44)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
45	(45)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
46	(46)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
47	(47)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
48	(48)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
49	(49)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
50	(50)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
51	(51)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
52	(52)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
53	(53)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
54	(54)	0	0	0	0	0	0	0		0							
55	(55)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
56	(56)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
57	(57)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
58	(58)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
59	(59)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
60	(60)	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
比較例2	(62)	0	Δ	×	Δ	×	×	×	×	×							

[0162]

【実施例61~120及び比較例3及び4】

平版印刷版原版 2 を用いて、実施例 6 $1 \sim 9$ 0 として各々、アルカリ現像処理液 $(1) \sim (30)$ で処理し、実施例 9 $1 \sim 1$ 2 0 として各々、アルカリ現像処理液 $(31) \sim (60)$ で処理し、比較例 3 及び 4 として各々、アルカリ現像処理液 (61)、(62)で処理した。

平版印刷版原版の露光処理、続く現像処理、及び評価方法は実施例 1~60と 同様に実施した。

その評価結果を、非画像部の現像性について表8及び表9に、画像部の膜べりについて表10及び表11に、及び現像液中の不溶物について表12及び表13に示す。

[0163]

【表8】

例	SiO ₂ 含有		ŧ	丰画像 部	『の現像	軟性		-
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m²	m ²				
実施例61	(1)	0	0	0	0	0	0	0
62	(2)	0	0	0	0	0	0	0
63	(3)	0	0	0	0	0	0	0
64	(4)	0	0	0	0	0	0	0
65	(5)	0	0	0	0	0	0	0
66	(6)	0	0	0	0	0	0	0
67	(7)	0	0	0	0	0	0	0
68	(8)	0	0	0	0	0	0	0
69	(9)	0	0	0	0	0	0	0
70	(10)	0	0	0	0	0	0	0
71	(11)	0	0	0	0	0	0	0
72	(12)	0	0	0	0	0	0	0
73	(13)	0	0	0	0	0	0	0
74	(14)	0	0	0	0	0	0	0
75	(15)	0	0	0	0	0	0	0
76	(16)	0	0	0	0	0	0	0
77	(17)	0	0	0	0	0	0	0
78	(18)	0	0	0	0	0	0	0
79	(19)	0	0	0	0	0	0	0
80	(20)	0	0	0	0	0	0	0
81	(21)	0	0	0	0	0	0	0
82	(22)	0	0	0	0	0	0	0
83	(23)	0	0	0	0	0	0	0
84	(24)	0	0	0	0	0	0	0
85	(25)	0	0	0	0	0	0	0
86	(26)	0	0	0	0	0	0	Δ
87	(27)	0	0	0	0	0	0	0
88	(28)	0	0	0	0	0	0	0
89	(29)	0	0	0	0	0	0	Δ
90	(30)	0	0	0	0	0	0	0
比較例3	(61)	0	0	Δ	Δ	Δ	×	×

[0164]

【表9】

例	非還元糖含有			上画像 部	『の現像	·····································		
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m²	m ²	m ²	m ²	m^2	m ²
実施例91	(31)	0	0	0	0	0	0	0
92	(32)	0	0	0	0	0	0	0
93	(33)	0	0	0	0	0	0	0
94	(34)	0	0	0	0	0	0	0
95	(35)	0	0	0	0	0	0	0
96	(36)	0	0	0	0	0	0	0
97	(37)	0	0	0	0	0	0	0
98	(38)	0	0	0	0	0	0	0
99	(39)	0	0	0	0	0	0	0
100	(40)	0	0	0	0	0	0	0
101	(41)	0	0	0	0	0	0	0
102	(42)	0	0	0	0	0	0	0
103	(43)	0	0	0	0	0	0	0
104	(44)	0	0	0	0	0	0	0
105	(45)	0	0	0	0	0	0	0
106	(46)	0	0	0	0	0	0	0
107	(47)	0	0	0	0	0	0	0
108	(48)	0	0	0	0	0	0	0
109	(49)	0	0	0	0	0	0	0
110	(50)	0	0	0	0	0	0	0
111	(51)	0	0	0	0	0	0	0
112	(52)	0	0	0	0_	0	0	0
113	(53)	0	0	0	0	0	0	0
114	(54)	0	0	0	0	0	0	0
115	(55)	0	0	0	0	0	0	0
116	(56)	0	0	0	0	0	0	Δ
117	(57)	0	0	0	0	0	0	0
118	(58)	0	0	0	0	0	0	0
119	(59)	0	0	0	0	0	0	Δ
120	(60)	0	0	0	0	0	0	0
比較例4	(62)	0	0	Δ	Δ	Δ	×	×



[0165]

【表10】

例	SiO₂含有		<u></u>	画像部の	り膜べり)		
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m ²	m ²	m ²	m^2	m²	m ²
実施例61	(1)	0	0	0	0	0	0	0
62	(2)	0	0	0	0	0	0	0
63	(3)	0	0	0	0	0	0	0
64	(4)	0	0	0	0	0	0	0
65	(5)	0	0	0	0	0	0	0
66	(6)	0	0	0	0	0	0	0
67	(7)	0	0	0	0	0	0	0
68	(8)	0	0	0	0	0	0	0
69	(9)	0	0	0	0	0	0	0
70	(10)	0	0	0	0	0	0	0
71	(11)	0	0	0	0	0	0	0
72	(12)	0	0	0	0	0	0	0
73	(13)	0	0	0	0	0	0	0
74	(14)	0	0	0	0	0	0	0
75	(15)	0	0	0	0	0	0	0
76	(16)	0	0	0	0	0	0	0
77	(17)	0	0	0	0	0	0	0
78	(18)	0	0	0	0	0	0	0
79	(19)	0	0	0	0	0	0	0
80	(20)	0	0	0	0	0	0	0
81	(21)	0	0	0	0	0	0	0
82	(22)	0	0	0	0	0	0	0
83	(23)	0	0	0	0	0	0	0
84	(24)	0	0	0	0	0	0	0
85	(25)	0	0	0	0	0	0	0
86	(26)	Ō	0	0	0	0	0	\triangle
87	(27)	0	0	0	0	0	0	0
88	(28)	0	0	0	0	0	0	0
89	(29)	0	0	0	0	0	0	
90	(30)	0	0	0	0	0	0	0
比較例3	(61)	0	0	0	0	0	Δ	



【表11】

例	非還元糖含有	•	<u> </u>	画像部の	り膜べり	J		
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500
	No.		m ²	m ²	m ²	m^2	m ²	m ²
実施例91	(31)	0	0	0	0	0	0	0
92	(32)	0	0	0	0	0	0	0
93	(33)	0	0	0	0	0	0	0
94	(34)	0	0	0	0	0	0	0
95	(35)	0	0	0	0	0	0	0
96	(36)	0	0	0	0	0	0	0
97	(37)	0	0	0	0	0	0	0
98	(38)	0	0	0	0	0	0	0
99	(39)	0	0	0	0	0	0	0
100	(40)	0	0	0	0	0	0	0
101	(41)	0	0	0	0	0	0	0
102	(42)	0	0	0	0	0	0.	0
103	(43)	0	0	0	0	0	0	0
104	(44)	0	0	0	0	0	0	0
105	(45)	0	0	0	0	0	0	0
106	(46)	0	0	0	0	0	0	0
107	(47)	0	0	0	0	0	0	0
108	(48)	0	0	0	0	0	0	0
109	(49)	0	0	0	0	0	0	0
110	(50)	0	0	0	0	0	0 .	0
111	(51)	0	0	0	0	0	0	0
112	(52)	0	0	0	0	0	0	0
113	(53)	0	0	0	0	0	0	0
114	(54)	0	0	0	0	0	0	0
115	(55)	0	0	0	0	0	0	0
116	(56)	0	0	0	0	0	0	\triangle
117	(57)	0	0	0	0	0	0	0
118	(58)	0	0	0	0	0	0	0
119	(59)	0	0	0	0	0	0	Δ
120	(60)	0	0	0	0	0	0	0
比較例4	(62)	0	0	0	0	0	Δ	Δ

[0167]

【表12】 現像液中の不溶物

例	SiO ₂ 含有			夕	心理量	(m ²	/L)		-	
	現像処理液	1	10	100	1	10	100	1	10	100
	No.	放置	温度 5	$^{\circ}\!$	2 0	~2	5°C		3 5°	C
実施例61	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
62	(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
63	(3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
64	(4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	(5)	Ó	0	0	0	0	0	0	0	0
66	(6)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
67	(7)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
68	(8)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
69	(9)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
70	(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
71	(11)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
72	(12)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
73	(13)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
74	(14)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
75	(15)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
76	(16)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
77	(17)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
78	(18)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
79	(19)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
80	(20)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
81	(21)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
82	(22)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
83	(23)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
84	(24)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
85	(25)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
86	(26)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
87	(27)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
88	(28)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
89	(29)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90	(30)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例3	(61)	0	Δ	×	Δ	×	×	×	×	×

[0168]

【表13】 現像液中の不溶物

例	非還元糖含有	処理量 (m²/L)									
	現像処理液	1	10	100	1	10	100	1	10	100	
	No.	放置	温度 5	$^{\circ}$	2 0	~25	5°C		35℃		
実施例91	(31)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
92	(32)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
93	(33)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
94	(34)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
95	(35)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
96	(36)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
97	(37)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
98	(38)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
99	(39)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
100	(40)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
101	(41)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
102	(42)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
103	(43)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
104	(44)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
105	(45)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
106	(46)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
107	(47)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
108	(48)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
109	(49)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
110	(50)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
111	(51)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
112	(52)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
113	(53)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
114	(54)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
115	(55)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
116	(56)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
117	(57)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
118	(58)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
119	(59)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
120	(60)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
比較例4	(62)	0	Δ	×	Δ	×	×	×	×	×	

[0169]

【実施例121~180及び比較例5及び6】

平版印刷版原版 3 を用いて、実施例 $1 \ 2 \ 1 \sim 1 \ 5 \ 0 \$ として各々、アルカリ現像処理液(1) \sim (30)で処理し、実施例 $1 \ 5 \ 1 \sim 1 \ 8 \ 0 \$ として各々、アルカリ現像処理液(31) \sim (60)で処理し、比較例 $5 \$ 及び $6 \$ として各々、アルカリ現像処理液(61)、(62)で処理した。

平版印刷版原版の露光処理、続く現像処理、及び評価方法は実施例 1~60と 同様に実施した。

その評価結果を、非画像部の現像性について表14及び表15に、画像部の膜べりについて表16及び表17に、及び現像液中の不溶物について表18及び表19に示す。

[0170]

【表14】

例	SiO ₂ 含有	非画像部の現像性							
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500	
	No.		m ²	m²					
実施例121	(1).	0	0	0	0	0	0	0	
122	(2)	0	0	0	0	0	0	0	
123	(3)	0	0	0	0	0	0	0	
124	(4)	0	0	0	0	0	0	0	
125	(5)	0	0	0	0	0	0	0	
126	(6)	0	0	0	0	0	0	0	
127	(7)	0	0	0	0	0	0	0	
128	(8)	0	0	0	0	0	0	0	
129	(9)	0	0	0	0	0	0	0	
130	(10)	0	0	0	0	0	0	0	
131	(11)	0	0	0	0	0	0	0	
132	(12)	0	0	0	0	0	0	0	
133	(13)	0	0	0	0	0	0	0	
134	(14)	0	0	0	0	0	0	0	
135	(15)	0	0	0	0	0	0	0	
136	(16)	0	0	0	0	0	0	0	
137	(17)	0	0	0	0	0	0	0	
138	(18)	0	0	0	0	0	0	0	
139	(19)	0	0	0	0	0	0	0	
140	(20)	0	0	0	0	0	0	0	
141	(21)	0	0	0	0	0	0	0	
142	(22)	0	0	0	0	0	0	0	
143	(23)	0	0	0	0	0	0	0	
144	(24)	0	0	0	0	0	0	0	
145	(25)	0	0	0	0	0	0	0	
146	(26)	0	0	0	0	0	Δ	Δ	
147	(27)	0	0	0	0	0	0	0	
148	(28)	0	0	0	0	0	0	0	
149	(29)	0	0	0	0	0	Δ	Δ	
150	(30)	0	0	0	0	0	0	0	
比較例5	(61)	0	\triangle	×	×	×	×	×	

[0171]

【表15】

例	非還元糖含有	非画像部の現像性							
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500	
	No.		m ²	m ²	m ²	m²	m^2	m²	
実施例151	(31)	0	0	0	0	0	0	0	
152	(32)	0	0	0	0	0	0	0	
153	(33)	0	0	0	0	0	0	0	
154	(34)	0	0	0	0	0	0	0	
155	(35)	0	0	0	0	0	0	0	
156	(36)	0	0	0	0	0	0	0	
157	(37)	0	0	0	0	0	0	0	
158	(38)	0	0	0	0	0	0	0	
159	(39)	0	0	0	0	0	0	0	
160	(40)	0	0	0	0	0	0	0	
161	(41)	0	0	0	0	0	0	0	
162	(42)	0	0	0	0	0	0	0	
163	(43)	0	0	0	0	0	0	0	
164	(44)	0	0	0	0	0	0	0	
165	(45)	0	0	0	0	0	0	0	
166	(46)	0	0	0	0	0	0	0	
167	(47)	0	0	0	0	0	0	0	
168	(48)	0	0	0	0	0	0	0	
169	(49)	0	0	0	0	0	0	0	
170	(50)	0	0	0	0	0	0	0	
171	(51)	0	0	0	0	0	0	0	
172	(52)	0	0	0	0	0	0	0	
173	(53)	0	0	0	0	0	0	0	
174	(54)	0	0	0	0	0	0	0	
175	(55)	0	0	0	0	0	0	0	
176	(56)	0	0	0	0	0	Δ	Δ	
177	(57)	0	0	0	0	0	0	0	
178	(58)	0	0	0	0	0	0	0	
179	(59)	0	0	0	0	0	Δ	Δ	
180	(60)	0	0	0	0	0	0	0	
比較例6	(62)	0	Δ	×	×	×	×	×	

[0172]

【表16】

例	Si0₂含有	画像部の膜べり							
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500	
	No.		m ²						
実施例121	(1)	0	0	0	0	0	0	0	
122	(2)	0	0	0	0	0	0	0	
123	(3)	0	0	0	0	0	0	0	
124	(4)	0	0	0	0	0	0	0	
125	(5)	0	0	0	0	0	0	0	
126	(6)	0	0	0	0	0	0	0	
127	(7)	0	0	0	0	0	0	0	
128	(8)	0	0	0	0	0	0	0	
129	(9)	0	0	0	0	0	0	0	
130	(10)	0	0	0	0	0	0	0	
131	(11)	0	0	0	0	0	0	0	
132	(12)	0	0	0	0	0	0	0	
133	(13)	0	0	0	0	0	0	0	
134	(14)	0	0	0	0	0	0	0	
135	(15)	0	0	0	0	0	0	0	
136	(16)	0	0	0	0	0	0	0	
137	(17)	0	0	0	0	0	0	0	
138	(18)	0	0	0	0	0	0	0	
139	(19)	0	0	0	0	0	0	0	
140	(20)	0	0	0	0	0	0	0	
141	(21)	0	0	0	0	0	0	0	
142	(22)	0	0	0	0	0	0	0	
143	(23)	0	0	0	0	0	0	0	
144	(24)	0	0	0	0	0	0	0	
145	(25)	0	0	0	0	0	0	0	
146	(26)	0	0	0	0	0	0	\triangle	
147	(27)	0	0	0	0	0	0	0	
148	(28)	0	0	0	0	0	0	0	
149	(29)	0	0	0	0	0	0	Δ	
150	(30)	0	0	0	0	0	0	0	
比較例5	(61)	0	0	0	Δ	Δ	×	×	

[0173]

【表17】

例	非還元糖含有	画像部の膜ベリ								
	現像処理液	直後	50	100	200	300	400	500		
	No.		m ²	m ²	m²	m ²	m ²	m ²		
実施例151	(31)	0	0	0	0	0	0	0		
152	(32)	0	0	0	0	0	0	0		
153	(33)	0	0	0	0	0	0	0		
154	(34)	0	0	0	0	0	0	0		
155	(35)	0	0	0	0	0	0	0		
156	(36)	0	0	0	0	0	0	0		
157	(37)	0	0	0	0	0	0	0		
158	(38)	0	0	0	0	0	0	0		
159	(39)	0	0	0	0	0	0	0		
160	(40)	0	0	0	0	0	0	0		
161	(41)	0	0	0	0	0	0	0		
162	(42)	0	0	0	0	0	0	0		
163	(43)	0	0	0	0	0	0	0		
164	(44)	0	0	0	0	0	0	0		
165	(45)	0	0	0	0	0	0	0		
166	(46)	0	0	0	0	0	0	0		
167	(47)	0	0	0	0	0	0	0		
168	(48)	0	0	0	0	0	0	0		
169	(49)	0	0	0	0	0	0	0		
170	(50)	0	0	0	0	0	0	0		
171	(51)	0	0	0	0	0	0	0		
172	(52)	0	0	0	0	0	0	0		
173	(53)	0	0	0	0	0	0	0		
174	(54)	0	0	0	0	0	0	0		
175	(55)	0	0	0	0	0	0	0		
176	(56)	0	0	0	0	0	0	Δ		
177	(57)	0	0	0	0	0	0	0		
178	(58)	0	0	0	0	0	0	0		
179	(59)	0	0	0	0	0	0	Δ		
180	(60)	0	0	0	0	0	0	0		
比較例6	(62)	0	0	0	Δ	Δ	×	×		

[0174]

【表18】 現像液中の不溶物

例	SiO₂含有	処理量 (m²/L)								
	現像処理液	1	10	100	1	10	100	1	10	100
	No.	放置温度5℃		20	20~25℃			35℃		
実施例121	(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
122	(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
123	(3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
124	(4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
125	(5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
126	(6)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
127	(7)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
128	(8)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
129	(9)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
130	(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
131	(11)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
132	(12)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
133	(13)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
134	(14)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
135	(15)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
136	(16)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
137	(17)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
138	(18)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
139	(19)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
140	(20)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
141	(21)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
142	(22)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
143	(23)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
144	(24)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
145	(25)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
146	(26)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
147	(27)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
148	(28)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
149	(29)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
150	(30)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例5	(61)	0	Δ	×	Δ	×	×	×	×	×

[0175]

【表19】 現像液中の不溶物

例	非還元糖含有	処理量(m²/L)									
<u> </u>	現像処理液	1	10	100	1	10	100	$\lceil 1 \rceil$	10	100	
	No.	放置	温度 5	$^{\circ}$	20	20~25℃			3 5℃		
実施例151	(31)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
152	(32)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
153	(33)	0	0	0	0	0	0	0	0	Ö	
154	(34)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
155	(35)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
156	(36)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
157	(37)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
158	(38)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
159	(39)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
160	(40)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
161	(41)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
162	(42)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
163	(43)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
164	(44)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
165	(45)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
166	(46)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
167	(47)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
168	(48)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
169	(49)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
170	(50)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
171	(51)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
172	(52)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
173	(53)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
174	(54)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
175	(55)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
176	(56)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
177	(57)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
178	(58)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
179	(59)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
180	(60)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
比較例6	(62)	0	Δ	×	Δ	×	×	×	×	×	

ページ: 92/E

[0176]

【発明の効果】

本発明の製版方法によれば、画像記録層中の成分に起因する不溶物を良好に分散させて現像カスの発生を抑えることができ、現像カスの版面への付着を防止して、長期間安定に平版印刷版原版の現像処理を行うことができる。また、本発明の平版印刷版の製版方法によれば、現像性を維持しながら画像部に画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を形成することができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 キシレノールをモノマー成分として組み込んだノボラック樹脂を含む 画像記録材料からの製版にあたり、画像記録層成分に起因する現像カスの発生を 抑え、安定した現像処理を可能にし、且つ高鮮鋭で鮮明な画像を形成し得る、製 版方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、モノマー中にキシレノールを含むノボラック樹脂と、赤外線吸収染料とを含有する画像記録層を設けた感熱性ポジ型平版印刷版を赤外線露光後、アニオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するアルカリ現像処理液で現像することを特徴とする、平版印刷版の製版方法;該アニオン界面活性剤が芳香族型アニオン界面活性剤であり、該両性界面活性剤がアミノ酸型両性界面活性剤である上記の平版印刷版の製版方法。

特願2003-090636

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 1990年 8月14日 新規登録 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社